

Chem.

278^h

Chem. 278 ^h2

Schiff

metallurgische Technologie

Bildung des Metallurgs

Lehrbuch

von Dr. phil. habil. F. O. Schott

1884

Verlag von Julius Springer

31/1/85

Untersuchungen

über

metallhaltige Anilinderivate

und über

die

Bildung des Anilinroths

von

Hugo Schiff.

Berlin, 1864.

Verlag von Julius Springer.

21-179.

Untersuchungen

über

metallhaltige Anilinderivate

und über

Bildung des Anilinderivats

Bayerische
Staatsbibliothek
München

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Berlin 1884

Verlag von Julius Springer

Vorwort.

Theoretische Untersuchungen über die Bildung einer Verbindung werden erst dann auf einen Erfolg hoffen dürfen, wenn die Zusammensetzung der betreffenden Verbindung selbst bekannt ist. Nutzloses Bemühen wäre es daher gewesen, sich mit der Theorie der Bildung des Anilinroths zu beschäftigen, so lange die verschiedenen Analysen noch so bedeutende Abweichungen zeigten. A. W. Hofmann hatte zuerst das Glück, über ein reineres Material in grösserer Menge zu gebieten und die Zusammensetzung des Anilinroths festzustellen; erst jetzt hatte die Frage nach der Bildungsweise des Farbstoffes eine innere Berechtigung erhalten. — In dem fünften Abschnitte der vorliegenden Schrift suchen wir eine auf Experimentaluntersuchungen gestützte Theorie der Bildung des Anilinroths zu geben. Wir setzen dabei die Kenntniss einer Anzahl neuer Verbindungen voraus, welche in dem dritten und vierten Abschnitte beschrieben werden. Es gehören diese Verbindungen einer Klasse von Körpern an, welche der Chemiker auf das Ammoniak bezieht und von diesem durch Eintritt von Metall an die Stelle des Wasserstoffs ableitet. Wir hielten es behufs besseren Verständnisses des Folgenden für passend, die Materialien zu einer allgemeinen Theorie dieser Verbindungen, Materialien, welche wir bereits an einem anderen Orte zusammen-

gestellt hatten, hier in umgearbeiteter und erweiterter Form wiederzugeben. Wir suchten hiermit für die anorganische Chemie dasjenige zu liefern, was A. W. Hofmann in seiner Abhandlung: „On Ammonia and its derivatives“ für die organische Chemie gegeben hat. Einige Bemerkungen bezüglich der rationellen Formeln im Allgemeinen, bilden mit der Einleitung zu jenem Abschnitte zugleich auch die geeignetste Einleitung zu gegenwärtiger Schrift. Die im sechsten und siebenten Abschnitte enthaltenen Mittheilungen über Naphtylaminfarbstoffe und über eine spektralanalytische Methode zur Bestimmung der Farbenintensität, schliessen sich zwar dem Vorhergehenden nicht unmittelbar an, aber wir glauben doch nicht, dass jene Zugabe einer besonderen Begründung bedarf.

Die nachfolgenden Untersuchungen werden wohl noch in mancher Beziehung einer Vervollständigung bedürfen; wir wollen aber eingestehen, dass wir selbst nicht so weit gelangt wären, wenn nicht wohlwollende Freunde der Wissenschaft uns mit Material unterstützt hätten. Wir halten es daher für eine Pflicht, hier namentlich den Herren Aug. Scheurer-Kestner in Thann, J. J. Müller & Co. in Basel und Collin & Coblenz in Labriche-St. Denis bei Paris öffentlich unseren Dank auszusprechen.

Bern, im Mai 1863.

Hugo Schiff.

Inhalts-Verzeichniss.

	Seite
I. Einleitung. Zur Beurtheilung rationeller Formeln	1
II. Ueber metallhaltige Ammoniumderivate	10
Metallamine	10
Ammoniak- und Ammonium-Theorie	11
Passivität des Ammoniaks	13
Ammoniummoleküle	14
Substitution durch Ammonium	17
Hypothese von Weltzien	20
Hypothese von Bödeker	22
Uebersicht der Metallamide und Metallamine	27
Untersuchungen über die Kobaltamine	29
III. Ueber metallhaltige Anilinderivate	34
Phenylmetallamine, Metallanile	35
A. Monometallanilverbindungen	36
Zinkanilderivate	36
Chlorhydrat	36
Bromhydrat	38
Jodhydrat	39
Sulfat	39
Cadmianilderivate	41
Chlor- und Jod-Hydrat	42
Cupranilderivate	42
Sulfat	43
Discupranilsulfat	44
Chlorhydrat	44
Nitrat	45
Stannosanilderivate	45
Chlorhydrat	45
Merkuranilderivate	46
Nitrat	47
Polymerkuranyl nitrate	48
Merkurosanyl nitrat	52
Cyanhydrat	52
Acetat	54
Chlor-Brom-Jod-Hydrat	55
B. Dimetallanilverbindungen	56
Stannicanilderivate	57

	Seite
C. Trimetallanilverbindungen	59
Stibanilderivate	59
Chlorhydrat	59
Brom- und Jod-Hydrat	61
Bismanilderivate	61
Arsenanilderivate	63
Anilin und Chlorphosphor	64
Triphosphanilid	65
Biphosphanilid	68
IV. Anilindoppelsalze	70
Anilinzinkchlorür	70
Anilinquicksilberchlorid	71
Anilinzinnchlorür	72
Anilinzinnchlorid	73
Anilinwismuthchlorid	74
Anilinantimonchlorid	75
Anilinarsenchlorid	76
V. Theorie der Bildung des Anilinroths	78
Rolle der Metallanilverbindungen	79
Anilinroth mittelst Zinnchlorid	80
Anilinroth mittelst Quecksilberchlorid	85
Anilinroth mittelst Quecksilberniträt	87
Rosanilinniträt (Azalén)	94
Einfluss von Salzlösungen	97
Discussion früherer Analysen	98
Zur Rechtsfrage: Fuchsin und Azalén	99
Anilinroth mittelst Arsensäure	101
Anilinarseniat	105
Arsenanilide	105
Anilinroth mittelst Kalium	111
Ueber Anilingelb	112
Ueber Anilinblau und -violett	113
mittelst Bleisuperoxyd	116
mittelst Braunstein	118
mittelst Kaliumpermanganat	118
mittelst Jodäther	120
VI. Farbige Reaktionen des Naphtylamins	122
Naphtylaminviolett (Oxynaphtylamin)	126
Naphtylaminroth	128
VII. Bestimmung der Farbenintensität mittelst des Spektroskops	131
Rosanilinacetat	133
Rosanilinniträt	135
Anilinblau	135
Cyanin (Chinolinblau)	136

I. Zur Beurtheilung sogenannter rationeller Formeln.

(Als Einleitung.)

Die verschiedenen Reihen von Verbindungen, welche uns die gegenseitigen Beziehungen organischer Körper kennen lehren, welche uns Schlüsse erlauben bezüglich der Vorgänge im Thier- und Pflanzenkörper, wir erhalten sie entweder synthetisch, indem wir — ein wahrer Triumph unserer Wissenschaft — von den Grundstoffen ausgehend allmählig auf mehr oder minder grossen Umwegen, complicirtere Verbindungen darstellen, welche von den durch den Lebensprozess erzeugten Körpern nicht zu unterscheiden sind; oder wir erhalten sie auf analytischem Wege, indem wir die uns durch die Natur gegebenen Objekte umwandeln durch unsere chemischen Reagentien oder durch physikalische, durch Licht, Wärme, Elektrizität etc. Der Chemiker, der diese Umwandlungen der Naturkörper in seinen Retorten und Tiegeln vornimmt, hat dabei nicht etwa den Zweck, bloss neue Verbindungen darzustellen, denn diese vielen — ine und — yle und — ole sind ja an und für sich von nur sehr untergeordnetem allgemein wissenschaftlichem Interesse; er hat dabei nicht den Zweck, jene Verbindungen auf ihre physikalischen Eigenschaften zu prüfen, denn vermöge der physikalisch-chemischen Forschungen sind wir sehr häufig im Stande, gerade die den Chemiker am meisten interessirenden Eigenschaften im Voraus zu bestimmen; er hat aber auch nicht die Absicht, etwa der Technik oder den Zwecken des praktischen Lebens dienstbar zu sein, denn der wahre Forscher

wird sich bei seinen Untersuchungen niemals von solchen Nebenzwecken leiten lassen. Sein Streben sei ein rein wissenschaftliches und so auch sein Ziel. Das Ziel aber, welches die organische Chemie bei ihren Untersuchungen verfolgt, ist die Kenntniss der Gesetze der Umwandlung, des Entstehens und Vergehens organischer Materien. Hierdurch erlangen wir die Materialien zu einer künftigen Dynamik der organischen Natur, wir erlangen die Sprossen und Leitern und Stockwerke in dem sich entwickelnden Baue der organischen Chemie.

Die Chemie der Mineralkörper unterliegt seit dem dritten Viertel des vorigen Jahrhunderts einer sich stets gleichbleibenden, fast stereotyp gewordenen Behandlungsweise, an welche man erst in neuester Zeit hie und da den Prüfstein der Experimentalkritik anzulegen wagt. Ganz anders war und ist es in der organischen Chemie. Wichtige Entdeckungen wurden hier beständig durch wichtigere verdrängt; ein System folgte einem andern, um in der nächsten Zeit wieder durch ein neues verdrängt zu werden; von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehend stellte man Reihen und Systeme, Systeme von Reihen und Reihen von Systemen auf; neue analytische Methoden lehrten die Zusammensetzung einer endlosen Anzahl von Verbindungen genauer kennen, das Studium der Umsetzungen liess die aufgestellten Formeln auf verschiedene Weise zerlegen, und diesen zerlegten Formeln einen je nach den Umständen verschiedenen relativen Werth beilegen; aber jede dieser Analysen, ja jede Zerlegung der Formeln, führte zu neuen Fragen, zu neuen Untersuchungen und zu neuen Resultaten. Wie in der organischen Natur, so war eben auch in der organischen Chemie Alles in steter Bewegung, in steter Veränderung, in beständiger Entwicklung begriffen.

Unser Jahrhundert nennt sich in der Geschichte der Chemie nicht ohne einen gewissen Stolz das Zeitalter der quantitativen Forschung. In der That ist das Verfahren, nach welchem man sich im vorigen Jahrhundert einige Kenntnisse über die Bestandtheile organischer Körper verschaffen zu können glaubte, mit dem heute in den chemischen Laboratorien gebräuchlichen auch nicht im Entferntesten vergleichbar. Aber die Kenntniss der quantitativen Zusammensetzung, sie ist, sofern eine gute Methode mit Sachkenntniss angewandt wurde, die unumstösslich sichere Grundmauer, auf welcher wir unser Gebäude auf-

führen. Als unumstösslich sicher können wir auch die empirischen Formeln betrachten, insoweit als diese uns nur das Ergebniss der Analyse auf Mischungsgewichte bezogen, andeuten und insofern sie uns nur das relative Aequivalentverhältniss der Bestandtheile einer Verbindung zur Anschauung bringen. In wie fern wir aber den in verschiedene Theile zerlegten Formeln, den sogenannten rationellen Formeln, vertrauen dürfen, dies ist eine Frage, welche um so mehr einer Prüfung bedarf, als jeder Chemiker sich recht wohl bewusst ist, wie häufig er zu zerlegten Formeln seine Zuflucht nehmen muss, denn mit der Anwendung von empirischen Formeln reichen wir ja nicht mehr aus, sobald es sich darum handelt, die Beziehungen verschiedener Verbindungen untereinander anschaulich zu machen. Wir haben also zunächst zu untersuchen, was die Bestrebungen nach Erkenntniss der rationellen Constitution eigentlich bezwecken können und bezwecken sollen.

Schon aus der Betrachtung der metameren Verbindungen lässt es sich entnehmen, dass in chemischen Verbindungen von gleicher procentischer Zusammensetzung, welche unter sonst gleichen Umständen und Reaktionen zerfallen, die gegenseitige Anziehung der einzelnen Moleküle nicht überall die gleiche sein kann. Wir können annehmen, dass diese Verschiedenheit der Anziehung sich bereits innerhalb der noch bestehenden Verbindung auf irgend eine Weise manifestirt, und indem wir uns ein Bild davon zu schaffen suchen, in welcher Art sich jene Verschiedenheit der gegenseitigen Anziehung unter gewissen Verhältnissen äussert, gelangen wir zur Annahme von sogenannten näheren Bestandtheilen. Die Frage nach der Kenntniss der rationellen Constitution einer Verbindung trifft also überein mit der Frage nach den näheren Complexen, welche in derselben angenommen werden können. Ob wir überhaupt zur Kenntniss solcher Gruppen gelangen können, hängt aufs Innigste mit der Beantwortung der Frage zusammen, in welcher Weise wir es wohl anzufangen hätten, um dieselben kennen zu lernen. Das hier am Nächsten liegende, wäre jedenfalls die direkte Zusammensetzung der Verbindungen aus den in denselben vorausgesetzten näheren Bestandtheilen. Diese Letzteren sind uns allerdings zum grösseren Theile im isolirten Zustande noch unbekannt; aber setzen wir den Fall, sie wären isolirt dargestellt und es würde uns gelingen, die Verbindung

direkt aus ihnen zusammen zu setzen, so würde dies noch immer nicht im Entferntesten beweisen können, dass diese näheren Bestandtheile auch noch als solche in den Verbindungen enthalten seien. Ist es doch gerade das Wesentliche der Verbindung*), und unterscheidet sich dieselbe von dem Gemenge ja gerade dadurch, dass die Bestandtheile beim Eintritt in dieselbe eine durchgreifende stoffliche Veränderung erfahren, dass die Verbindung ein von den Componenten fundamental Verschiedenes ist. Wie sollten wir dies mit dem Postulate vereinigen, dass die Componenten noch als solche in der Verbindung fortbestehen? Wollten wir übrigens auf diesem Wege zur Kenntniss der rationellen Constitution gelangen, so würden wir, wie leicht einzusehen ist, für jede Verbindung auf eine Reihe gleichwerthiger rationeller Formeln geführt werden, denn einer jeden Bildungsweise würde eine solche Formel entsprechen. Da wo mehrere nicht leicht aufeinander zurückführbare Bildungsweisen bekannt sind, müsste man entweder annehmen, dieselbe Verbindung sei je nach der Darstellungsweise ver-

*) Bezüglich der Ausdrücke: Gemenge, Mischung und Verbindung herrscht häufig noch grosse Unsicherheit. Das Gemenge ist uns dadurch charakterisirt, dass es die einzelnen Componenten in jedem beliebigen Verhältniss enthalten kann, dass diese bei der Mischung nicht stofflich verändert werden, dass sie bei gehöriger Vergrösserung noch räumlich getrennt erblickt werden können, dass endlich im Gemenge das kleinste Theilchen nicht dieselbe Zusammensetzung hat wie das Ganze. Von dem Gemenge unterscheiden wir die Verbindung, in welcher die einzelnen Componenten auch mit der stärksten uns zu Gebote stehenden Vergrösserung nicht mehr räumlich getrennt erblickt werden, und von welcher auch das kleinste Theilchen dieselbe Zusammensetzung hat wie die ganze Masse. Von den „Verbindungen nach unbestimmtem Verhältniss der Componenten“ trennen wir die „Verbindungen nach bestimmtem Verhältniss“ und bezeichnen Letztere als „chemische Verbindungen im weiteren Sinne.“ Bei Letzteren könnte man von den Verbindungen, bei welchen das feste Verhältniss noch von Temperatur und Luftdruck abhängig ist (Lösungen starrer flüssiger und gasförmiger Körper), diejenigen unterscheiden, bei welchen das feste Verhältniss hievon unabhängig ist und letztere Verbindungen wären dann im engeren Sinne als chemische zu bezeichnen; aber diese Trennung lässt sich nicht mehr in aller Strenge durchführen, wie dies z. B. aus dem Krystallwassergehalt der Salze ersichtlich, wobei allerdings die Temperatur von Einfluss ist. Bei einigem Nachdenken wird man finden, dass der Ausdruck „Mischung“ für den Chemiker nur dann einen bestimmten Sinn hat, wenn er ihn nur auf den Akt des Mischens (und nicht weiter) anwendet.

schieden constituirt, oder die Moleküle derselben könnten zu derselben Zeit mehrere Anordnungsweisen zeigen; diese beiden nicht wohl annehmbaren Forderungen deuten schon genügend darauf hin, dass aus den zur Zusammensetzung angewandten Körpern kein Schluss auf die Constitution des Compositums erlaubt ist. Ebenso wenig wie durch die Bildung kann aber auch durch die Zersetzung auf die rationelle Constitution mit Bestimmtheit geschlossen werden, denn die verschiedenartigen Produkte, welche bei nicht aufeinander zurückführbaren Zersetzungsweisen erhalten werden, würden uns wiederum auf die verschiedensten rationellen Constitutionen leiten, und man begreift leicht, welch' ausgedehnter Spielraum sich uns bei einer aus einer grossen Anzahl von Aequivalenten Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff etc. bestehender Verbindung bieten wird.

Wenn wir weiter oben das Studium der Zusammensetzung einer Verbindung als den direktesten Weg angesprochen haben, um zu einer Vorstellung über die Constitution zu gelangen, so dürfen wir nunmehr eingestehn, dass wir nicht im Stande sind, auf direktem Wege die rationelle Constitution zu ergründen, und es kommt daher in Frage, ob wir gebunden sind, rationelle Formeln anzunehmen, von deren Bestand wir uns nicht auf direktem Wege überzeugen können. Diese Frage trifft aber überein mit derjenigen, welchen Werth wir in der Chemie den rationellen Formeln überhaupt beizulegen haben, und um diese beantworten zu können müssen wir zuvörderst untersuchen, worauf sich denn unsere Schlüsse bezüglich der Constitution einer Verbindung eigentlich gründen.

Wir erschliessen die rationelle Constitution einer Verbindung, indem wir aus den bei den verschiedenen Reaktionen auftretenden Umsetzungsprodukten eine Anzahl von Beziehungen abstrahiren. Beobachten wir, dass bei den verschiedenen Reaktionen derselben Substanz entweder stets die gleichen oder doch mit Leichtigkeit aufeinander zurückführbare zusammengesetzte Atomcomplexe auftreten, so nehmen wir gewöhnlich an, dass die Bestandtheile dieses Complexes bereits innerhalb der noch bestehenden Verbindung in irgend einer Weise näher zusammengehalten werden und wir sprechen denselben in diesem Sinne als näheren Bestandtheil der Verbindung an. Dieses einfachste Verhältniss kommt indessen nur in seltneren Fällen

vor; meistens werden wir durch die einzelnen Reaktionen auf die verschiedensten Beziehungen aufmerksam gemacht und wir sehen sehr verschiedenartige, nicht leicht auf einander zurückführbare Complexe auftreten. Jede dieser Gruppen könnte unter sonst gleichen Umständen Präexistenz beanspruchen, und in diesem Falle müssten wir für dieselbe Substanz verschiedene rationelle Formeln aufstellen. Beziehen sich dieselben — worauf schon der Ausdruck „Präexistenz“ hindeutet — auf die nicht in chemischer Thätigkeit befindliche Substanz, so wäre die Zulassung mehrerer Formeln bereits früher als unstatthaft bezeichnet worden; es ist aber wohl zu beachten, unter welchen Bedingungen jene Annahmen statthaben. Wir haben es mit chemischen Prozessen, mit in Umsetzung befindlichen Substanzen zu thun, mit Substanzen, deren einzelne Moleküle sich nicht mehr im Zustande der Gleichgewichtslage befinden, und in welcher gewiss ganz andere Attraktionen thätig sind, als bei der nicht in chemischer Thätigkeit befindlichen Substanz. Einer Verbindung, deren Moleküle sich im Zustande der Ruhelage befinden, kann ohne Zweifel unter bestimmten Verhältnissen immer nur eine einzige Constitution zukommen, zu deren Kenntniss wir aber gerade auf dem Wege rein chemischer Forschung nicht gelangen werden; die anderen aus den Reaktionen erschlossenen verschiedenen sogenannten rationellen Formeln beziehen sich nicht mehr auf jene Substanz, als besonderem chemischem Individuum, sondern auf einen Complex von Molekülen, welcher nur in der empirischen Zusammensetzung mit jener Substanz überein kommt und worin, als in einem in Zersetzung begriffenen Körper, verschiedenartige Umänderungen in der Anordnung der Bestandtheile statthaben können.

Von einer die Constitution ausdrückenden Formel kann also nur bei Verbindungen die Rede sein, deren Moleküle sich im Zustande der Gleichgewichtslage befinden. Wollen wir den aus den Umsetzungen erschlossenen, verschiedenartig zertheilten Formeln eine Bedeutung bezüglich der Constitution beilegen, so ist dabei wohl zu beachten, dass sich in dieser Beziehung nichts wissenschaftlich beweisen lässt; wir haben es dann nur mit Hypothesen zu thun, die uns höchstens den Ausdruck für eine Möglichkeit geben können. Wir können verlangen, dass rationelle Formeln die verschiedenen chemischen Verhältnisse einer Verbindung nach dem jeweiligen Standpunkte der Wissen-

schaft möglichst einfach und übersichtlich ausdrücken; da dieselben nur relativen Werth besitzen, so können sie mit dem Fortschritte der Wissenschaft ändern und bei dem vorzugsweisen Gebrauche einer rationellen Formel wird man immer darauf zu sehen haben, welche Reaktionen die wichtigsten sind und welche Formel die grösste Anzahl von Beziehungen darbietet.

Nachdem wir in dem Vorhergehenden festgestellt, welchen Werth wir den rationellen Formeln eigentlich beizumessen haben, haben wir uns noch bezüglich der Frage auszusprechen, ob wohl diese Formeln irgend etwas zu erklären im Stande sind. Zwei sehr häufig beliebte Definitionen lassen eine Erscheinung als erklärt betrachten, entweder wenn man sie auf ihre Bedingungen zurückführen könne, oder wenn man zur Kenntniss ihrer Ursachen gelangt sei. Nun lässt aber schon eine nur oberflächliche Betrachtung erkennen, dass Bedingung und Ursache einer Erscheinung zwei ganz verschiedene Dinge sind. Die Bedingungen einer Erscheinung sind etwas derselben Aeusserliches; etwas derselben Vorhergehendes; sie müssen erfüllt sein, damit die Erscheinung zu Stande kommen könne. Die Ursachen einer Erscheinung sind Vorgänge, welche dieselbe begleiten; sie sind die Einzelmomente, welche sich zum Gesamtbilde der Erscheinung zusammensetzen, und als solche sind sie aufs innigste mit der Erscheinung verbunden. Bedingung und Ursache einer Erscheinung sind also wesentlich verschieden. Für die Verbrennungsercheinung ist Gegenwart von Sauerstoff die vorher zu erfüllende Bedingung; die Ursache der Verbrennung ist die Verbindung der Bestandtheile des Brennmaterials mit dem Sauerstoff. Bringt man Zucker mit Wasser zusammen, so hat man die Bedingungen für die Lösung des ersteren; die Ursache der Lösung ist aber das Bestreben beider Körper, unter den erfüllten Bedingungen ein drittes neues zu bilden, welches weder Zucker noch Wasser mehr ist. — Für eine Reihe gleichartiger Erscheinungen wird die Ursache immer dieselbe sein und sie muss es insofern, als wir ja als Ursache die zur Gesammtercheinung sich zusammensetzenden Einzelphänomene bezeichnet haben; die Bedingungen können in derselben Reihe von Erscheinungen wechseln. Die Bedingung für den Eintritt der Verbrennung kann auch durch Gegenwart von Chlorgas, die Bedingung für die Auflösung durch irgend ein anderes Lösungsmittel gegeben sein, aber die Ursache der

Verbrennung im Chlorgas wird auch nur in einer Verbindung mit dem Letzteren zu suchen sein etc. Damit eine Erscheinung zu Stande kommen könne, müssen Ursachen und Bedingungen sich unter günstigen Verhältnissen vereinigen. Bringen wir Gold mit Wasser zusammen, so wäre die Möglichkeit für eine Auflösung gegeben, aber das Gold vermag nicht, wie der Zucker mit dem Wasser, ein neues Produkt zu erzeugen.

Da die Bedingungen einer Erscheinung etwas derselben äusserliches sind, so kann auch eine Kenntniss derselben die Erscheinung selbst nicht erklären und wir behalten also nur noch die Definition übrig: Eine Erscheinung ist erklärt, sobald wir sie auf ihre Ursachen, d. h. auf die sie zusammensetzenden Einzelvorgänge zurückführen können; die Erklärung wird aber nur dann als ausreichend zu betrachten sein, wenn diese Vorgänge nicht dem gleichen Gebiete des Wissens angehören, wie die zu erklärende Erscheinung selbst. Wer sich nach dem Werthe eines Schweizerfusses erkundigt, wird aus der Angabe, dass derselbe aus 10 Zoll oder 100 Linien bestehe, nichts entnehmen können, aber er wird sich sogleich eine Vorstellung davon machen können, wenn man mit der Angabe, ein Fuss sei gleich drei Decimeter, den Werth auf das wissenschaftlich allgemein angenommene metrische Maasssystem zurückführt.

Dafür, dass die Bestandtheile zweier Verbindungen sich zu neuen Verbindungen umsetzen, ist es durchaus keine Erklärung, wenn wir angegeben finden, die chemische Affinität der neu entstandenen Verbindungen sei grösser als diejenige der vorher dagewesenen; denn der Umstand, dass grössere Verwandtschaft statthabe, abstrahiren wir ja erst daraus, dass eine Umsetzung vor sich geht. Die grössere Affinität ist keine Erklärung, sondern nur eine Umschreibung des empirisch erkannten Vorgangs. In der That wissen wir in denjenigen Fällen, wo etwaige Umsetzungen nicht äusserlich erkennbar oder auf sonst eine Weise nachweisbar sind, durchaus nichts über die Grösse der chemischen Verwandtschaftskraft anzugeben. Die chemische Umsetzung wäre nur dann wirklich erklärt, wenn wir sie auf die dabei statthabenden physikalischen Vorgänge zurückführen und aus den Eigenschaften der umgesetzten und neu entstandenen Verbindungen herleiten könnten, wie wir denn auch überhaupt eine Naturerscheinung nur dann als erklärt betrachten dürfen, wenn wir im Stande sind, dieselbe einer Reihe

bereits bekannter Erscheinungen von allgemeinerer Tragweite einzuordnen. So erklären wir meteorologische Erscheinungen, indem wir sie auf physikalische und chemische, — chemische, indem wir sie auf physikalische zurückführen.

Die Erscheinungen, welche wir jetzt der Electricitätslehre, der Wärmelehre, dem Magnetismus zuweisen, werden wir auf die Sätze der reinen Bewegungslehre, d. h. auf angewandte Mathematik zurückzuführen haben, wie denn überhaupt alle Naturerscheinungen in letzter Instanz als Bewegungserscheinungen aufzufassen sind.

Wird uns durch eine rationelle chemische Formel gestattet, irgend eine chemische Erscheinung einer Reihe bereits bekannter nicht chemischer Erscheinungen von allgemeinerer Tragweite einzuordnen? Wir glauben diese Frage entschieden verneinen zu müssen. Eine rationelle Formel giebt uns keine Anleitung, wie wir einen chemischen Vorgang auf einen elektrischen oder calorischen oder mechanischen u. s. w. zurückführen können, sie giebt uns nur den Ausdruck für eine Erscheinung in anderen dem gleichen Gebiete angehörigen Erscheinungen. Es enthalten diese Formeln weiter nichts als eine Aussage über gewisse Umsetzungen, Zusammensetzungen und Zerlegungen, aber durchaus keine Deutung dieser Erscheinungen. Wir läugnen also, dass unsere rationellen Formeln irgend einen chemischen Vorgang erklären, und verlangen nur, dass dieselben einzelne Beziehungen zur Veranschaulichung bringen. Bei einer solchen Auffassung kann auch von einem Nachweis, dass innerhalb der Verbindung eine der rationellen Formel entsprechende Anordnung der Bestandtheile stattfindet oder auch nur möglich sei, nicht im Entferntesten die Rede sein. *)

*) Vgl. dagegen Ann. der Chemie und Pharm. Bd. CXXV. p. 194.

II. Ueber metallhaltige Ammoniumderivate.

Es ist den Chemikern hinlänglich bekannt, dass verschiedene Metalloxyde und Metallsalze mit Ammoniak Verbindungen bilden können und dass die in jenen Oxyden und Salzen enthaltenen, zum Theil nur mit schwachen basischen Eigenschaften begabten, metallischen Radikale hierdurch zur Bildung von stark basischen Körpern Veranlassung geben. In diesen neuen Verbindungen, welche ganz den stark basischen Complexen vergleichbar sind, die aus Ammoniak und nicht basischen Complexen der organischen Chemie entstehen, treten zwar die Eigenschaften des Ammoniaks namentlich hervor, aber wir dürfen uns doch nicht verbergen, dass das in diese Verbindungen eingetretene Ammoniak — sofern es durch die gewöhnlichen Reaktionen nicht nachweisbar ist — eine wesentliche Veränderung erlitten haben muss. Der einfachste, den That-sachen am besten entsprechende Ausdruck für diese Verhältnisse ist die Annahme, dass die schwache Basis sich mit Ammoniak zu einem diesem Letzteren selbst vergleichbaren neuen Molekül vereinigt habe. Wir wollen diese neuen Moleküle als „Metallamine“ bezeichnen.

Die erweiterten Kenntnisse der Amidverbindungen der organischen Chemie und das Interesse, welches einige anorganische Amidverbindungen in letzter Zeit erregt haben, lassen die Frage, wie man diese letzteren Verbindungen nach dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft wohl am zweckmässigsten zu formuliren habe, aufs Neue hervortreten. Zur Wiederaufnahme dieser Frage wollen wir, an den alten Faden anknüpfend, einige frühere

Leistungen von allgemeinerem theoretischem Interesse einer objectiven Besprechung unterwerfen, wobei sowohl auf das wissenschaftlich Berechtigte, als auch auf das Widersprechende, welches in jenen Arbeiten enthalten ist, hingewiesen werden soll.

Bei der Formulirung der Metallamine hat man sich namentlich von zwei Ansichten leiten lassen: die in den letzteren Jahren besonders von Claus^{*)} vertheidigte Ansicht, es seien hier die Oxyde und Salze mit einem dem gewöhnlich als Alkali wirkenden Ammoniak gegensätzlichen passiven Ammoniak verbunden; die zweite und allgemeiner adoptirte Ansicht, welche in den Metallaminverbindungen ein dem Ammonium vergleichbares metallhaltiges Radikal annimmt. Wir wollen erstere als Ammoniaktheorie, letztere als Ammoniumtheorie bezeichnen. Die Ammoniaktheorie ist theilweise in Gmelins Lehrbuch übergegangen und wird auch in dem speciellen Theil des Graham-Otto'schen als die Ansicht bezeichnet, welche angenommen werden müsse, da sie am wenigsten eine Hypothese einschliesse^{**)}, während die Ammoniumtheorie ausser der gewöhnlich angenommenen Form noch von Weltzien^{***)} und Bödeker^{†)} in eigenthümlicher Weise und zum Theil unter Anwendung anderer Mischungsgewichte für die Metalle durchgeführt wurde.

Die Frage, ob wir aus den Componenten oder aus den Zersetzungsprodukten auf wirkliche Bestandtheile einer bestehenden Verbindung zu schliessen berechtigt seien, haben wir im vorigen Abschnitt verneinend beantwortet. Claus scheint indessen zu denjenigen Chemikern zu gehören, welche jene Frage bejahen zu dürfen glauben, und demgemäss betrachtet er auch in den Metallaminen das Ammoniak als solches mit den Oxyden und Salzen enger verbunden. Claus giebt aber zugleich zu, dass das Ammoniak in den Metallaminen in einem anderen Zustand enthalten sei, als in den Ammoniaksalzen, und

^{*)} Beiträge zur Chem. der Platinmetalle. Dorpat 1854. — Ann. der Chem. und Pharm. Bd. XCVIII. p. 317.

^{**)} Bd. II. Abth. III. p. 845. — während Abth. I. p. 216 die Ammoniumtheorie für die wahrscheinlichste gehalten wird.

^{***)} Ann. der Chem. und Pharm. XCVII. p. 19. — C. p. 108. — CXXI. p. 247. — Systematische Zusammenstellung d. org. Verbindungen. 1860. p. XX.

^{†)} Ann. der Chem. und Pharm. CXXIII. p. 56. Auszug aus: Ammoniak- und Ammoniumverbindungen etc. Göttingen 1862.

er findet den archimedischen festen Punkt, von welchem aus alle Schwierigkeit sich heben lässt, in der Annahme der Paarung und der Passivität des Ammoniaks. Wir stimmen Claus allerdings vollkommen darin bei, dass die Annahme gepaarter Verbindungen „nichts der Wissenschaft Fremdartiges“ enthält, aber nur deshalb, weil wir in derselben überhaupt nichts Wissenschaftliches zu erkennen vermögen. Wir haben es hier wieder nur mit einer Umschreibung zu thun, denn jede chemische Verbindung ist eine gepaarte, d. h. eine solche, in welche die Componenten unter wesentlicher Veränderung ihrer Eigenschaften und Funktionen eingetreten sind; aber eben weil jede es ist, sagt der Begriff der Paarung in einem besonderen Falle auch gar nichts aus.

Mit der Bezeichnung des Ammoniaks als passives, will Claus „keinerlei theoretische Ansichten“ verknüpfen, aber während er uns dies versichert, während er, vorgiebt „besonderen Zustand“ nur durch „passiv“ übersetzen zu wollen, verknüpft er damit die rein theoretische Ansicht, es trete das Ammoniak „unter vollkommener Vernichtung seiner basischen Eigenschaften“ in diese Verbindungen ein. Aber wissen wir denn nicht, dass die Metallamine des Platins, Kobalts, Kupfers etc. viel stärkere Basen sind als die Oxyde dieser Metalle, dass diese Basen die Epidermis angreifen, ähnlich dem Kali, dass die Kupferbase nach Schweizers*) wichtiger Entdeckung im Stande ist, die Cellulose aufzulösen, und ist uns ein solches etwa von den Oxyden dieser Metalle bekannt? Angesichts solcher Verhältnisse ist wenigstens eine Passivität des Ammoniaks nicht im Entferntesten anzunehmen; viel eher wäre noch die Annahme zu rechtfertigen, dass die basischen Eigenschaften der Metalle sich mit denjenigen des Ammoniaks vereinigt hätten, und eine solche Vereinigung würden wir unumwunden als ein Tatsächliches aussprechen, wenn wir nicht das so nahe liegende Missverständniss einer Summation der basischen Eigenschaften zu fürchten hätten.

Was den Claus'schen passiven Zustand eigentlich Bezeichnendes übrig bleibt, wäre vollkommen genügend durch „besonderen Zustand“ ausgedrückt gewesen, und Weltzien hatte ein Recht, über den neuen Ausdruck den Stab zu brechen,

*) Journ. für prakt. Chemie LXXII. p. 109.

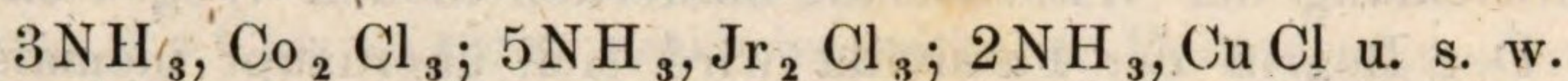
denn so unschädlich, wie Claus glaubt, ist ein solcher Ausdruck gewiss nicht. Wie lange hat man nicht in dem durch oberflächliche Oxydation oder galvanische Polarisation hervorgerufenen Zustand des Eisens durch die Bezeichnung als passiv*) eine substantielle, unsern Forschungsmitteln nicht weiter zugängliche Veränderung des Eisens angedeutet geglaubt? Wie oft haben wir nicht gerade in der Chemie Gelegenheit, zu bemerken, dass einzelne Bezeichnungen sich der freieren Entwicklung der Wissenschaft hinderlich in den Weg stellen? — Der Begriff der Passivität wird sich überhaupt niemals in der Chemie einbürgern können, besonders dann nicht, wenn er sich nur auf einen Theil einer Verbindung beziehen soll; denn ein jeder Theil einer Verbindung ist von Einfluss auf die Eigenschaften und Funktionen des ganzen Complexes, und bei dem Eintritt in chemische Prozesse wird nie ein Theil unwirksam sein, sondern die Verbindung wird stets als ein Ganzes auf ein anderes Ganzes wirken. Aber auch nur als wirkende, als aktive Substanz, ist ein Körper Gegenstand der chemischen Forschung. Bewegungserscheinungen, welche sich lediglich auf Beziehungen zu Raum und Zeit zurückführen lassen, beschäftigen den Physiker; der Chemiker beschäftigt sich mit den Bewegungserscheinungen nur insofern, als dieselben mit einer substantiellen Veränderung der Körper selbst verbunden sind. Die physikalischen Eigenschaften dienen dem Chemiker wohl als unentbehrliches Hülfsmittel, sie haben wohl Einfluss auf das chemische Verhalten einer Verbindung, aber sie sind doch nicht Gegenstand der speciell chemischen Forschung, denn sie beziehen sich ja gerade auf den nicht in chemischer Thätigkeit befindlichen Körper.

Es war Claus' Absicht, Formeln für die Zusammensetzung

*) Der Ausdruck rührt von Schönbein her, der von 1837 ab eine Reihe neuer Thatsachen kennen lehrte und das Interesse von Neuem auf diesen Gegenstand hinlenkte. Schönbein ist aber nicht, wie dies zuweilen angegeben wird, der Entdecker dieser Verhältnisse. Im Jahre 1826 veröffentlichte Gust. Wetzlar in Hanau in Schweiggers Jahrbuch eine Reihe einschlagender, aber von Schönbein unerwähnt gelassener Versuche, die allgemein für neu gehalten wurden, bis Fechner zufällig in den Besitz einer 1790 erschienenen Schrift von James Keir gelangte, worin sich eine Reihe dahin gehöriger Thatsachen bereits veröffentlicht finden.

der Metallamine zu geben, und das hat er in der That gethan. Wenn Weltzien sagt:*)

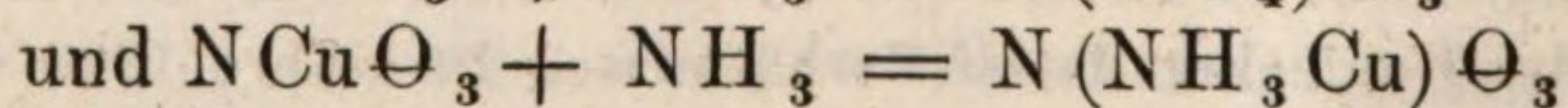
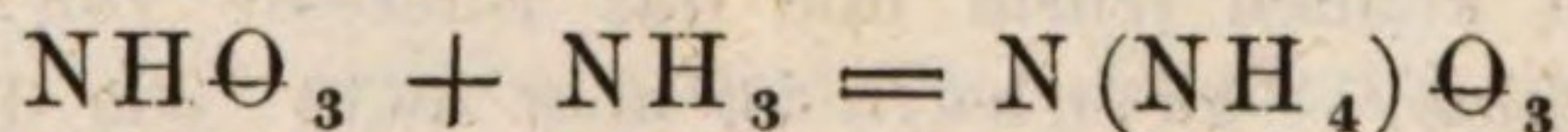
„Der grösste Theil der Chemiker wird wohl mit mir der Meinung sein, dass die schon von L. Gmelin gebrauchten und von Claus wieder vorgeführten Formeln für die sogenannten Ammoniakverbindungen der Metalle der Ausdruck ihrer Zusammensetzung nicht sind,“ so wird der grösste Theil der Chemiker diesem Ausspruch wohl widersprechen müssen, denn wenn die Claus'schen Formeln:



keine Zusammensetzungsformeln sind, so wissen wir überhaupt nicht, was dieselben eigentlich aussagen sollen. Das gerade ist ja das ganze Verdienst dieser Formeln, dass sie — von der Annahme einer Passivität des Ammoniaks abgesehen — ohne weitere theoretische Anschauung die Art der Zusammensetzung angeben. Diese Formeln sind rein empirische und mit denselben nimmt die Forschung über die Art des Zusammengesetztseins erst seinen Anfang. Claus hätte nicht nur Fremy und Otto und Gmelin als Anhänger seiner Bezeichnung aufzuführen brauchen, er hätte mit Recht alle Chemiker für dieselbe in Anspruch nehmen dürfen, denn wer ihr widerspricht, der leugnet ein auf dem Wege der Analyse als unumstösslich Festgestelltes. Aber mehr als einen empirischen Ausdruck muss man darin auch nicht finden wollen.

Wir sollen jedoch bei dem blossen empirischen Ausdrucke nicht stehen bleiben, wir sollen auch versuchen die merkwürdigen Eigenschaften der Metallamine, wenn möglich in der Bezeichnung anzudeuten, und diese Forderung leitet uns mit Nothwendigkeit darauf hin, den oben für diese Verhältnisse gegebenen Ausdruck bestimmter dahin auszusprechen, dass die metallische Basis sich mit dem Ammoniak zu einem ammoniumähnlichen Körper, zu einem Ammoniummolekül vereinigt habe.

Wie aus den Formeln:



beispielsweise für die Bildung des Ammoniumnitrats und des Cuprammoniumnitrats hervorgeht, ist jene Annahme für die

*) Ann. der Chem. und Pharm. C. p. 108.

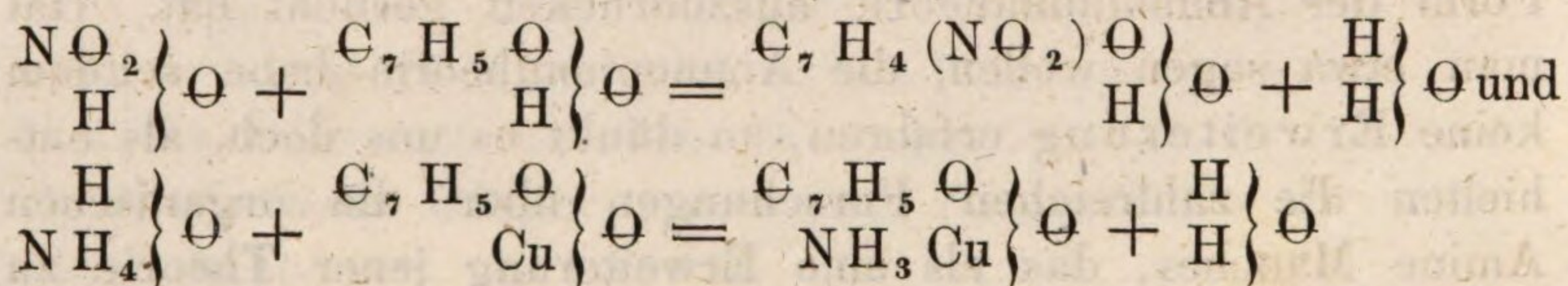
Metallsalze im Grunde dieselbe, welche Ampère und Berzelius schon vor einem halben Jahrhundert für die Wasserstoffsalze der betreffenden Säuren (die sogenannten Säurehydrate) gemacht haben und welche von den Chemikern fast allgemein angenommen ist. Es kann sie in der That auch nur diejenigen Einwürfe treffen, welche man der Ammoniumtheorie überhaupt gemacht hat. Wir wollen auf diese hier nicht näher eingehen und nur einen einzigen zurückweisen, der in neuester Zeit und gerade bezüglich der Metallamine in die Oeffentlichkeit gelangt ist. Im 125. Bande pag. 194 der Annalen der Chemie und Pharm. lesen wir:

„Unsere Kenntnisse über das Ammonium sind, seit Ampère und Berzelius dasselbe in Verbindungen als existirend betrachtet haben, und ferner auch eine Verbindung von Quecksilber mit dem Ammonium von Berzelius und von Seebeck, das sogenannte Ammoniumamalgam, dargestellt worden ist, durch keine Experimente weiter bestätigt worden; nur die angenommene Analogie mit anderen Verbindungen wurde als Beweis für die Existenz des Ammoniums aufgeführt.“

Unserer Ansicht nach wären es lediglich bloss neue Angaben, welche der Bestätigung bedürfen. Indem ein Jeder diese Bestätigung für sich vornimmt, erlangt er die Kenntniss der Thatsache; auf experimentellem Wege erworbene und einmal zum Eigenthum der Wissenschaft gewordene Kenntnisse bedürfen weiterer Bestätigung nicht mehr. Es will uns aber scheinen, als sei jede Sättigung einer sauren Lösung mittelst Ammoniak — und dies kommt dem Chemiker bekanntlich sehr häufig vor — eine Bestätigung von dem, was man in Form der Ammoniumtheorie auszudrücken gesucht hat. Hat man etwa sagen wollen, die Ammoniumtheorie habe seitdem keine Erweiterung erfahren, so dünkt es uns doch, als enthielten die zahlreichen Forschungen über die organischen Amine Manches, das als eine Erweiterung jener Theorie zu betrachten wäre. Auch haben Berzelius und Ampère, die scharfsinnigen Forscher, es gar nicht verdient, dass man so geringfügig von ihnen denke. Eine bloss angenommene — soll wohl heissen: vermuthete — Analogie hätte dieselben gewiss nicht zur Aufstellung der Ammoniumtheorie verleiten können; gewiss aber haben sie mit der wirklich vorhandenen — nicht bloss angenommenen — Analogie zwischen den Kalium-

und Ammoniak-Salzen nichts beweisen wollen; eine Analogie betrifft ja nur Relationen, aber sie besitzt keine Beweiskraft. Wie wir im ersten Abschnitt besprochen haben, sind wir überhaupt nicht im Stande zu beweisen, dass irgend ein Körper in einer chemischen Verbindung existire oder persistire. Die Existenz von Kupfer im Kupfersulfat können wir nicht mit mehr Bestimmtheit behaupten, als diejenige von Ammonium in der Verbindung von Schwefelsäure mit Ammoniak. Der Beweis für die Existenz eines Körpers ist eben nur seine Existenz im unverbundenen Zustande selbst; aber gerade deshalb kann von einem Beweise für die Existenz überhaupt nicht die Rede sein. Es hat auch in der That bis jetzt noch Niemand daran gedacht, einen Beweis für die Existenz des Ammoniums geben zu wollen, man beabsichtigte weiter nichts, als aus der wirklich vorhandenen Analogie zwischen Kalium- und Ammoniak-Salzen die Berechtigung für die blosse Annahme der Ammoniumgruppe herzuleiten. Die Existenz des Ammoniumamalgams beweist die Richtigkeit jener Annahme nicht, sie dient ihr nur als Stütze.

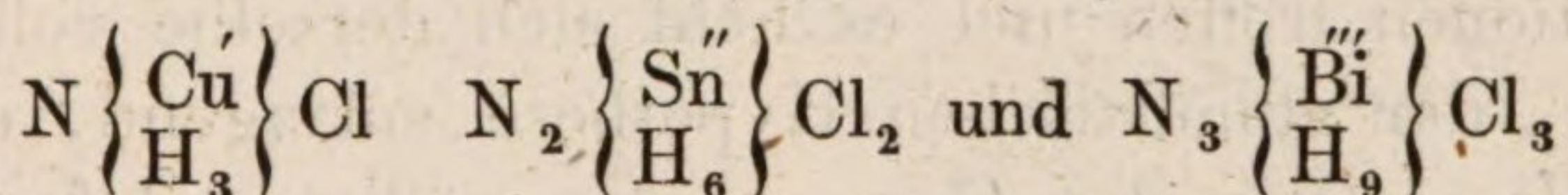
Dafür, dass bei den Metallaminen eine solche Vereinigung der beiden basischen Complexe zu einem neuen basischen Körper statthabe, spricht auch der Umstand, dass die Basicität der Verbindung nie grösser ist, als die des in derselben enthaltenen Metalles; in den meisten Fällen ist sie sogar die gleiche und wir haben dann dasselbe Verhältniss, wie bei der Bildung combinirter Säuren, wo ebenfalls ein oder mehrere Aequivalente einer einbasischen Säure ohne Erhöhung der Basicität eintreten können. Die Gleichungen:



deuten uns den ähnlichen Erfolg, wenn auch nicht gleicher, so doch vergleichbarer Reaktionen an. Angesichts der eingetretenen auffallenden Veränderungen sind wir jedoch durchaus nicht berechtigt, aus der in den meisten Fällen gleichbleiben den Basicität zu schliessen, dass dieselbe von dem Metalle allein abhängig sei. Einzelne wohlbegründete Fälle einer geringeren Basicität, wie solche z. B. bei den Kobaltbasen vor-

kommen, genügen, um eine solche Annahme als unhaltbar erscheinen zu lassen.

Die Basicität zusammengesetzter Radikale wird sich überhaupt nicht aus einem Bestandtheil allein ableiten lassen, und wenn auch bei den Metallaminen der Basicität des Metalls ein Einfluss auf die Anzahl typischer Ammoniumaequivalente, d. h. auf die Basicität des ganzen Complexes, nicht abzusprechen ist, so sind doch hier gewiss auch noch andere Einflüsse zu berücksichtigen. Wird bei der Bildung des Metallamins nur eine der Basicität des Metalls entsprechende Anzahl von Ammoniakaequivalenten aufgenommen, so wird die Formulirung der Verbindung nach der Ammoniumtheorie eine sehr einfache, indem wir nur Substitution des Wasserstoffs durch Metall innerhalb des Ammoniums anzunehmen haben. So verbindet sich z. B. das monotype Cu Cl mit einem Aequivalent Ammoniak, während das ditype Sn Cl_2 zwei, und das tritype Bi I_3 drei Aequivalente davon aufnehmen; wir formuliren die dadurch erzeugten Ammoniummoleküle entsprechend:



Ein verwickelterer Fall ist aber derjenige, in welchem mehr Ammoniakaequivalente in die Verbindung eintreten; in solchen müssen die überschüssigen Aequivalente innerhalb des typischen Moleküls angenommen werden und nach dem Vorgange A. W. Hofmann's lässt man dieselben, mit Wasserstoff zu Ammonium verbunden, den Wasserstoff innerhalb des Typus vertreten. Obwohl diese Annahme eigentlich nichts Widersprechendes einschliesst, so war sie es doch, welche manche Chemiker von der consequenten Durchführung der Ammoniumtheorie abgehalten hat. Es scheint, dass auch Otto durch diese Verhältnisse veranlasst wurde, die Ammoniumtheorie für die Metallamine bei der Abfassung der dritten Abtheilung des Lehrbuchs nicht mehr für so „wahrscheinlich“ zu halten, wie bei der Abfassung der ersten*). In neuester Zeit hat auch Bödeker**) es bedenklich gefunden, eine nicht durch Verbindung mit Chlor oder Sauerstoff + Säure „zusam-

*) Vgl. 2. Bd. 3. Abth. p. 843 unten.

**) Ann. der Chem. und Pharm. CXXIII. p. 57.

Schiff, Anilinroth.

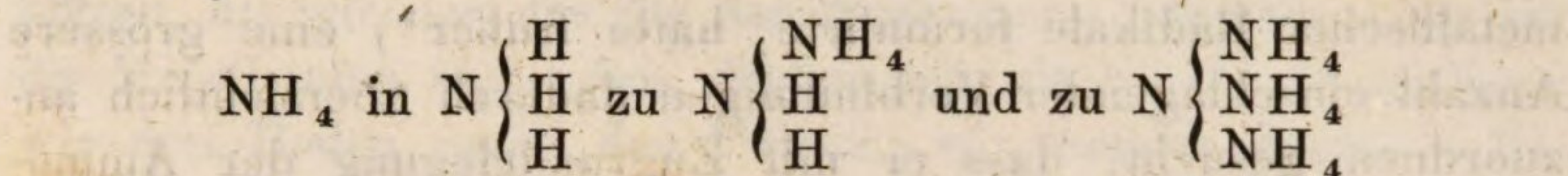
mengehaltene“ Ammoniumgruppe anzunehmen. Glaubte man denn wirklich, dass in einer chemischen Verbindung, worin Alles sich gegenseitig bindet und bedingt, die Bestandtheile nicht mindestens ebenso fest „zusammengehalten“ sind, als dies etwa durch die vielen Klammern unserer chemischen Formeln möglich ist?

Den Einwurf, dass durch eine solche Substitution das Ganze dem Theil gleichgesetzt würde, hat man wohl nie im Ernste gemacht, denn in einer noch bestehenden chemischen Verbindung hat ja das kleinste Theilchen dieselbe Zusammensetzung wie das Ganze; redet man in einem anderen Sinne von einem Theil, so setzt man dabei das Ganze als nicht mehr existirend voraus. Ausserdem würde sich ein solcher Einwurf gegen sehr viele chemische Verbindungen vorbringen lassen, so gegen alle zusammengesetzte Radikale, von denen einzelne Componenten ja auch den gleichen chemischen Wirkungswerth haben wie das ganze Radikal. Es würde dieser Einwurf also eine ganze Anzahl, dem Chemiker ganz geläufiger Reaktionen treffen und es hebt sich derselbe vollkommen, wenn wir, der atomistischen Hypothese entsagend, das Compositum als ein von den Componenten völlig und fundamental Verschiedenes betrachten, d. h. wenn wir diese nicht mehr als solche in jenem existirend annehmen.

Uebrigens kann man doch dem Ammonium als zusammengesetztem basischem Radikal die so vielen anderen, ebenfalls nicht im unverbundenen Zustande dargestellten, aber weit schwächer basischen Radikalen zuerkannten Eigenschaften, nicht absprechen, und noch weit weniger kann man ihm diese Eigenschaften in einzelnen Fällen zu- in anderen, aber absprechen. So wissen wir, dass das Ammonium ebenso wie andere zusammengesetzte Radikale, aber auch ebenso wie das isomorphe und chemisch ganz analoge Kalium den basischen Wasserstoff in den sogenannten Säurehydraten vertreten kann; warum sollten wir denn dem Ammonium die Substitutionsfähigkeit in den ammoniakalischen Basen absprechen, da wir dies doch bei den anderen Radikalen nicht thun? Betrachten wir denn das Kaliumamid und das Stickstoffkalium nicht analog

dem Ammoniak $N \begin{Bmatrix} H \\ H \\ H \end{Bmatrix}$ als $N \begin{Bmatrix} K \\ H \\ H \end{Bmatrix}$ und als $N \begin{Bmatrix} K \\ K \\ K \end{Bmatrix}$? Man hat

uns allerdings den Einwurf gemacht,*) „es sei noch nicht der Beweis geliefert worden, dass man



eingeführen könne;“ ein solcher Beweis wird aber, sobald man Ammoniake von multipelen specifischen Gewichten dargestellt hat, erst dann gefordert werden können, wenn man letztere als nach obigen Formeln wirklich constituirt ausgeben wollte. Es wird, wie am Schlusse des ersten Abschnitts bereits angedeutet worden, überhaupt nicht auf einen Beweis gedrungen werden können, wenn wir mittelst solcher Formeln nur einzelne Beziehungen darzulegen suchen.

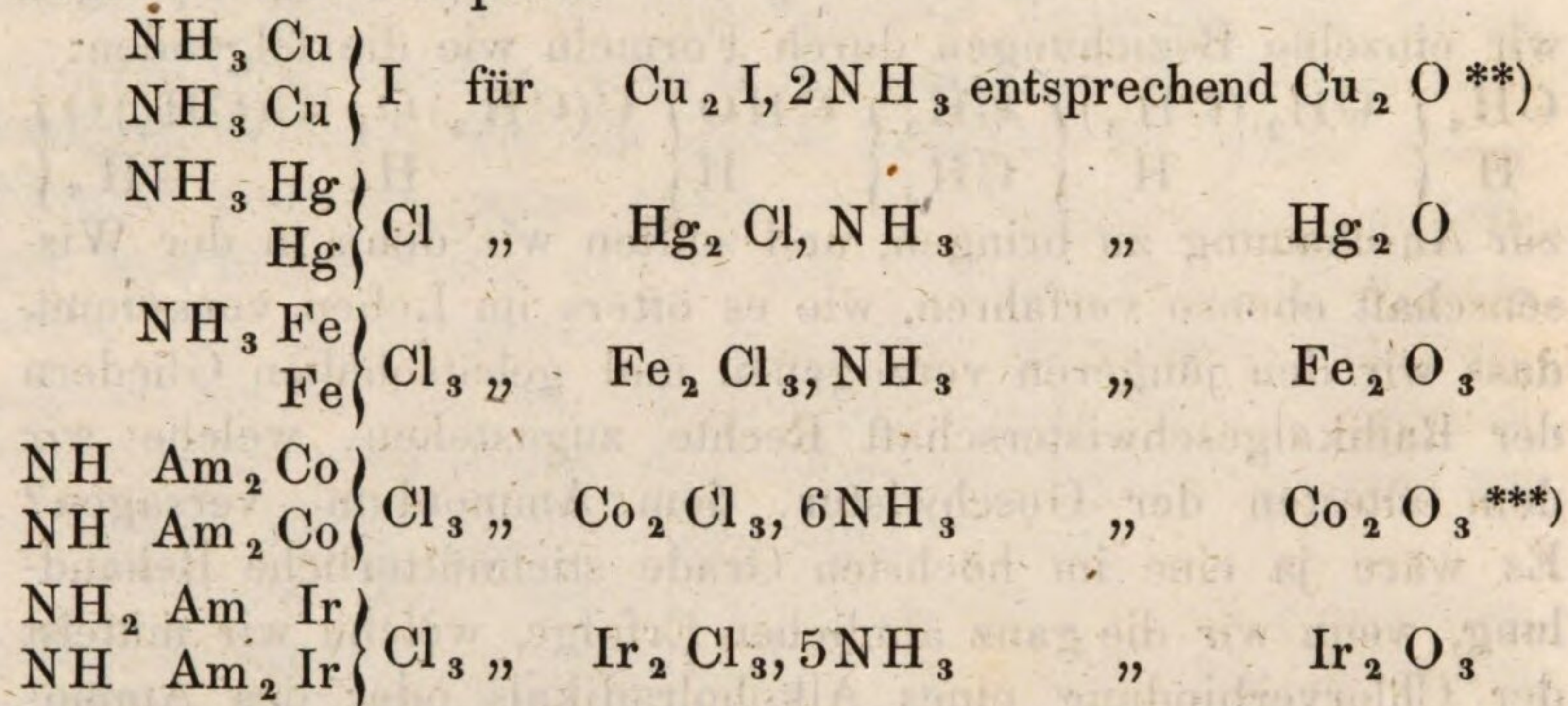
In verschiedenen Reihen organischer Verbindungen pflegen wir einzelne Beziehungen durch Formeln wie die folgenden:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 \} & \text{CH}_2 (\text{CH}_3) \} & \text{CH}_3 \} & \text{CHO} \} & \text{C}(\text{CH}_3)\text{O} \} & \text{C}(\text{CH}_3)\text{O} \} \\ \text{H} \} & \text{H} \} & \text{CH}_3 \} & \text{H} \} & \text{H} \} & \text{CH}_3 \} \end{array}$$

zur Anschauung zu bringen, und sollten wir denn in der Wissenschaft ebenso verfahren, wie es öfters im Leben vorkommt, dass wir den jüngeren verzogenen und gehätschelten Gliedern der Radikalgeschwisterschaft Rechte zugestehen, welche wir dem ältesten der Geschwister, dem Ammonium, versagen? Es wäre ja eine im höchsten Grade stiefmütterliche Behandlung, wenn wir die ganz ähnlichen Erfolge, welche wir mittelst der Chlorverbindung eines Alkoholradikals oder des Ammoniumradikals erzielen, in unserer Zeichensprache nicht auch in ganz ähnlicher Weise andeuten wollten. Und mehr als eine solche Andeutung eines Erfolges soll es ja gar nicht sein; wir denken ja gar nicht daran, dass innerhalb der in Ruhe beharrenden Verbindung wirklich eine solche Anordnung stattfindet, wir glauben ja nur aus solchen Andeutungen vermuthen zu können, dass im Falle einer Revolution sich einzelne Glieder zu dieser oder jener Parthei schlagen möchten. Neben einer solchen Auffassungsweise kann Claus und seine Anhänger ganz ohne weitere Clauseln, neben seinen Zusammensetzungsformeln auch die Ammoniumformeln adoptiren, wie denn wir den Claus-Otto'schen Formeln ihre wissenschaftliche Berechtigung durchaus nicht abzustreiten geneigt sind.

*) Ann. der Chem. und Pharm. CXXV. p. 194.

Weltzien, welcher in seiner systematischen Zusammenstellung einige Metallamine zuerst unter Annahme dreiatomiger metallischer Radikale formulirte, hatte früher*) eine grössere Anzahl einschlagender Verbindungen dadurch übersichtlich anzuordnen gesucht, dass er mit Zugrundelegung der Ammoniumtheorie und der Substitutionsfähigkeit des Ammoniums, die Verbindungen ausser auf die gewöhnlichen Ammoniumderivate auch noch auf solche von idealer Zusammensetzung bezieht. Namentlich nimmt er, manchen Metalloxydul- und Sesquioxyd-Salzen entsprechend, Verbindungen von zwei Aequivalenten Ammonium mit einem und mit drei Aequivalenten Sauerstoff an, wozu aber noch die Hypothese kommt, dass verschiedene Ammoniummoleküle zur Bildung dieser Verbindungen dienen können. Die Beispiele:



werden genügen, um einen Begriff von dieser Methode der Formulirung zu geben. Man bemerkt, dass diese Auffassungsweise eine ganz neue ist, aber wir dürfen uns auch nicht verbergen, dass sie einige theoretisch nicht wohl annehmbare Anschauungen einschliesst. Wenn nun auch Weltzien jetzt selbst der Ansicht sein mag, dass diese Formeln nicht mehr den heutigen Ansichten entsprechen, so müssen wir dieselben dennoch — und um so mehr — einer kritischen Betrachtung unterziehen, als in neuerer Zeit Bödeker (a. a. O.) den Versuch gemacht hat, auf ähnlichen Grundlagen Formeln für die Metallamine aufzustellen.

*) Ann. der Chem. und Pharm. a. a. O.

**) O=8; O=16 auch im folgenden.

***) Am=NH₄.

Die Annahme von Ammoniummolekülen ist eine Theorie, und wir können uns zu derselben nur in so weit berechtigt erklären, als wir nur das für das Ammonium Erkannte auch auf die Metallamine anwenden. Gehen wir hievon ab, so verlieren wir den Boden unter den Füßen; wir wenden dann ein Bekanntes auf ein Unbekanntes an, erklären aber zugleich, dass das Bekannte erst dann ausreichende Anwendung finden könne, wenn es eine dem Unbekannten gerade entsprechende Modifikation erlitten habe, und wir würden in solchen Fällen gegenseitig immer so lange modificiren können, bis eine dem Theoretiker genügende, dem Beurtheiler aber desto ungenügendere Uebereinstimmung erzielt ist. Taurus draconem genuit et taurum draco! Man begnügte sich aber nicht damit, einer hypothetischen Anschauung eine zweite aufzupflanzen, sondern beiden pflanzt man eine gemeinschaftliche dritte noch dadurch auf, dass man annimmt, es könne das Radikal der hypothetischen Ammoniumoxydul- und Sesquioxyd-Salze zwei verschiedene Metallhälften enthalten, welche in öfteren Fällen wiederum aus ammoniumsubstituirtten Ammoniummolekülen bestehen. Metall-oxydule M_2O^*) und Sesquioxyde M_2O_3 mit zwei verschiedenen Metallen sind uns aber nicht bekannt, denn die natürlich vorkommenden oder künstlich darstellbaren isomorphen Mischungen können mit den nach dieser Hypothese für möglich erachteten Combinationen nicht verglichen werden. Der Einwurf, dass auch ein Diammin N_2H_6 und ein Triammin N_3H_9 nicht existiren, kann nicht wohl gemacht werden, denn diese Formen sind nicht in demselben Sinne neu, wie die erwähnten Oxydul- und Sesquioxyd-Formen; letztere drücken nämlich etwas Bestimmtes hinsichtlich der chemischen Funktion der Verbindung aus, während die ersteren nur schematische Figuren darstellen. Auch sind ammoniakähnliche Verbindungen, die wir hinsichtlich ihrer Basicität und ihres Stickstoffgehalts auf zwei oder mehrere Aequivalente Ammoniak beziehen müssen, in grösserer Anzahl wirklich bekannt.

Indem behufs Erfindung neuer als möglich erachteter Moleküle M_2O und M_2O_3 die Metallaequivalente zertheilt werden, vergisst man das für die wirklich vorhandenen Verbindungen dieser Art Wesentliche, das ihre Verschiedenheit

*) M allgemein = Metall.

von anderen Oxyden Bedingende, dass sie nämlich nicht $2M$, sondern, wie dies bereits Berzelius in der Bezeichnung angedeutet hat, M als ein untheilbares Ganzes enthalten; ferner, dass die Basicität von M nicht aus derjenigen von M abgeleitet werden kann, denn bekanntlich ist ein solches Radikal M nur in den wenigsten Fällen zweibasisch, in den meisten aber ein- oder dreibasisch, z. B. Cu Hg in den betreffenden Oxydulsalzen, Fe Al Cr in den Oxydsalzen etc. Wollte Weltzien in jenen Formeln indessen eine gänzliche Zerstörung des Salz moleküls annehmen, so ist dies eine Hypothese, welche der Erfahrung insofern widerspricht, als wir in vielen Fällen in den entstehenden Metallaminen noch ganz deutlich Eigenschaften nachzuweisen vermögen, welche den Verbindungen des als ein Untheilbares funktionirenden Radikals M zukommen, Eigenschaften, die wir in den Metallaminen, welche aus dem als M funktionirenden Radikal hervorgehen, vermissen.

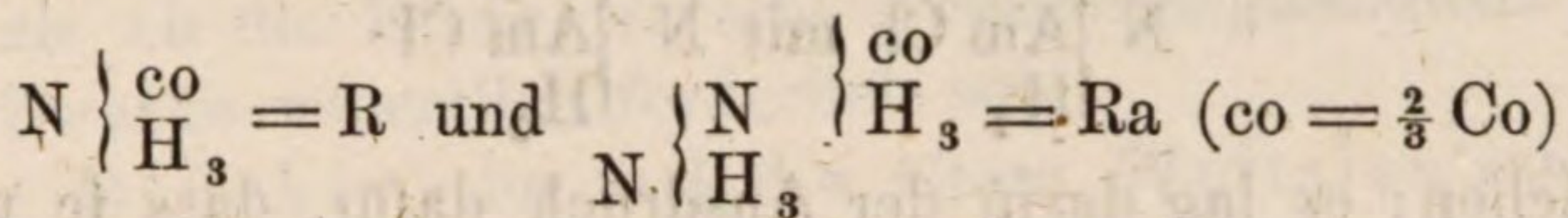
Bödeker, welcher zwar zugiebt, „dass die Ammoniumformeln sich durch Einfachheit und kurze Schreibweise entschieden auszeichnen,“ findet doch in der Annahme der Substitutionsfähigkeit des Ammoniums innerhalb eines Metallamins etwas Bedenkliches und er glaubt z. B.

der Formel $\text{N} \left\{ \begin{array}{l} \text{Co} \\ 2\text{NH}_4 \\ \text{H} \end{array} \right.$ die andere $\text{N} \left\{ \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{H}_3 \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{H}_3 \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{Co} \\ \text{H}_3 \end{array} \right.$ vorziehen

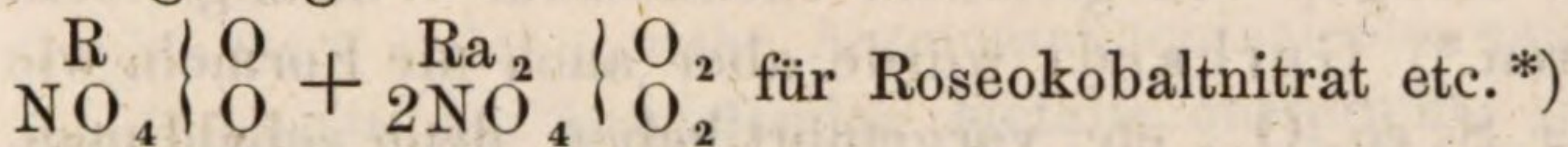
zu müssen, „weil sie, ohne Einschachtelung von NH_4 voraussetzen, durch successive Anlagerung von 3NH_3 die betreffende Verbindung liefere.“ Ohne Zweifel ist diese Formel ein wahres Seiltänzerkunststück, aber ausser den vielen Spaltungsrichtungen und ausser der Möglichkeit mittelst solcher Radikale zusammengesetzte Verbindungen im schönsten Renaissancestyl formuliren zu können,*) scheint sie vor der em-

*) Zur Popularisirung der Wissenschaft hat man pflanzliche und thierische Formen der Vorwelt unseren Damen bereits als Stick- und Häkelmuster vorgeführt. Es wird wohl nicht mehr lange dauern, bis man durch Einführung in die Ornamentik oder durch Vorlagen zu Nachtmützen, Lichtschirmen etc. unsere Formeln in ähnlicher Weise populär macht. Eine von einem hochgeachteten Chemiker vor langer Zeit ausgegangene Idee (Ann. d. Chemie u. Pharm. XXXIII. 310) hätte sich ja dann doch in der Praxis bewahrheitet.

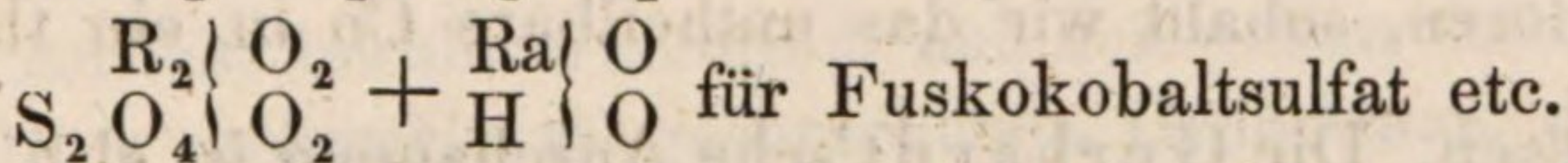
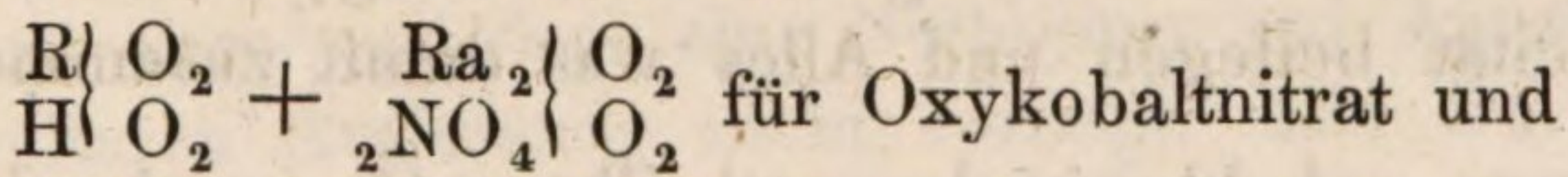
pirischen Formel Co_3NH_3 nichts voraus zu haben. Bei den von Sesquioxydsalzen gebildeten Metallaminen kömmt Bödeker wieder auf die Idee der Zertheilung des Metalls, wobei aber die Gruppe M_2 nicht, wie es früher Weltzien gethan, in 2M aufgelöst wird, sondern er zerfällt sie in nunmehr drei Theile, wovon zwei stets in der gleichen, aber von derjenigen des dritten Theils verschiedenen Funktion in der Verbindung enthalten gedacht werden. Der Werth eines Theils entspricht hier $\frac{\text{M}}{3}$, also nicht einmal mehr den gewöhnlich angenommenen Mischungsgewichten der betreffenden Metalle. Bödeker bezeichnet:



und gelangt dann zu Formeln wie z. B.

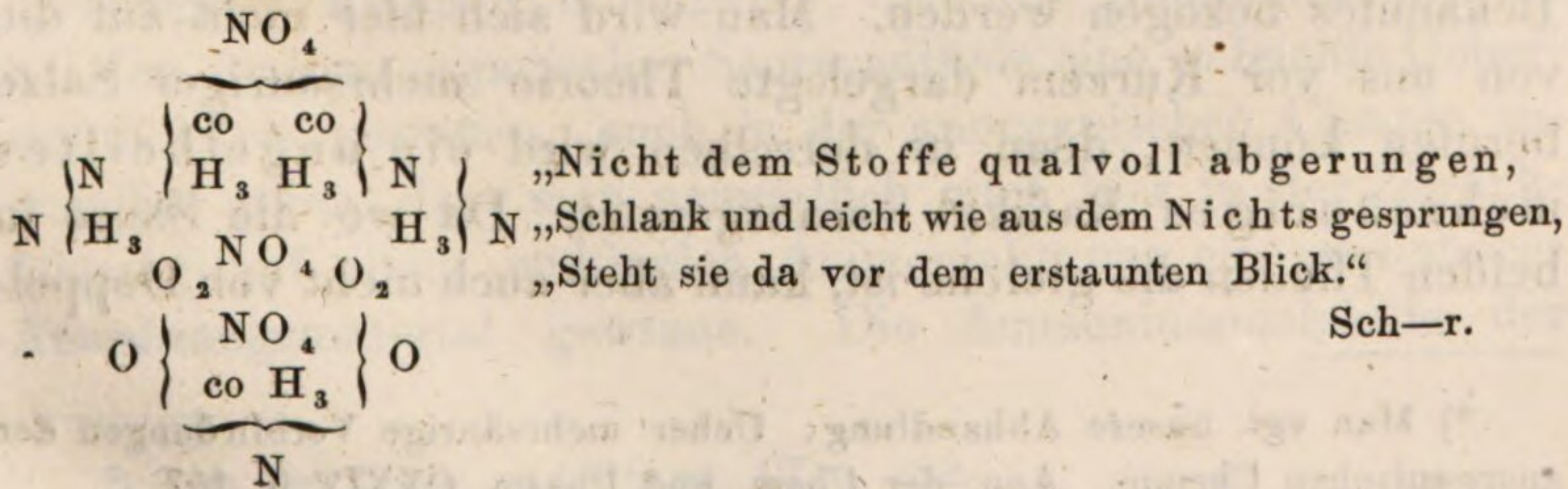


Man begnügt sich indessen nicht damit, das Metall in verschiedenen Radikalen funktioniren zu lassen, sondern man lässt zur Formulirung anderer Reihen die verschiedenen Radikale auch noch unter verschiedenen Verbindungszuständen auftreten, wie dies z. B. in den Formeln:



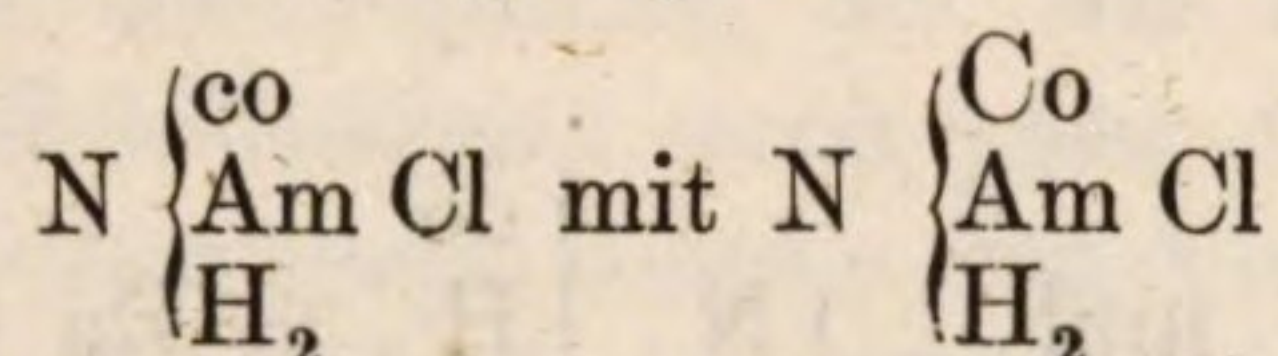
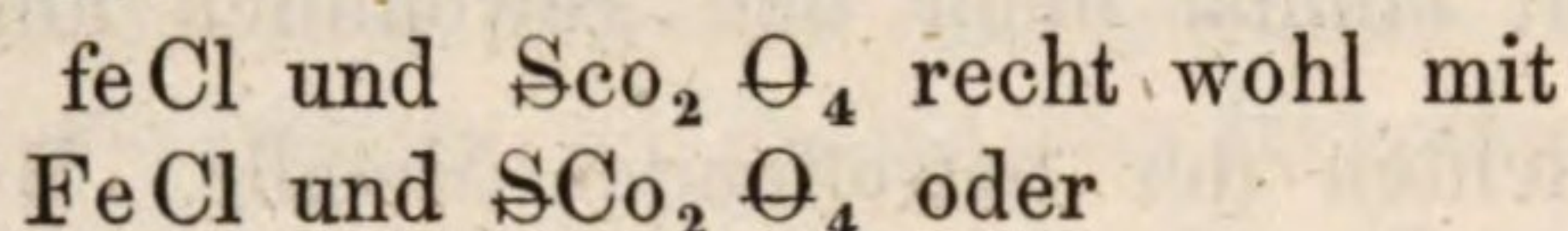
der Fall ist. Wir wollen uns bei der Schreibweise der Radikale selbst nicht aufhalten, wir wollen auch nur kurz hervorheben, wie wenig Berechtigung dafür vorliegt, einen Theil des Metalls in anderer ammoniakalischer Verbindung auftreten zu

*) oder auf den Werth von R und Ra reducirt wohl so:



Sch—r.

lassen als den Rest, aber die Zertheilung selbst müssen wir etwas näher betrachten. Wir zweifeln nicht daran, dass Bödeker bei Vornahme derselben sich von den sogenannten Gerhardt'schen Aequivalenten hat leiten lassen, die Art und Weise jedoch, wie sie durchgeführt wird, ist der Gerhardt'schen Anschauung durchaus nicht entsprechend. Gerhardt beabsichtigte sämtliche Salze einer Säure auf dasselbe Säuremolekül zurückzuführen, und in dieser Absicht konnte er Formeln wie z. B.:



vergleichen; es lag darin der Ausdruck dafür, dass fe und Fe, co und Co, Mengen von gleichem chemischem Wirkungswerth repräsentiren.*) Gerhardt würde aber auch nie Formeln wie $\text{fe}_3 \text{Cl}_3$ oder $\text{S}_3 \text{co}_6 \text{O}_{12}$ etc. vorgeführt haben, denn sobald man, wie auch Bödeker, zugiebt, „dass ein einzelnes Aequivalent co nicht für sich, sondern stets zu dreien“ d. h. also mindestens $\text{Co}_2 = \text{Co}$ in einer Verbindung auftritt, ist die Berechtigung zur Annahme von co einfach nicht mehr vorhanden; aber noch mehr, auch die ganze Bedeutung, welche wir der Polyatomicität beilegen und Alles was damit zusammenhängt, geht verloren, sobald wir das untheilbare Co in ein theilbares co_3 auflösen. Die Gerhardt'sche Anschauung ist also von der Bödeker'schen völlig verschieden, und sie muss alle Verantwortlichkeit für diese letztere entschieden abweisen. Auch die Annahme, dass die verschiedenen Ammoniummoleküle, welche man in der Verbindung voraussetzt, in verschiedenen Verbindungszuständen vorhanden seien, kann nicht auf etwas bereits Bekanntes bezogen werden. Man wird sich hier nicht auf die von uns vor Kurzem dargelegte Theorie mehrsauriger Salze berufen können, denn in derselben wird ein ungetheiltes mehrsäuriges Radikal vorausgesetzt. Da wo die Säure in beiden Theilen die gleiche ist, kann aber auch nicht von Doppel-

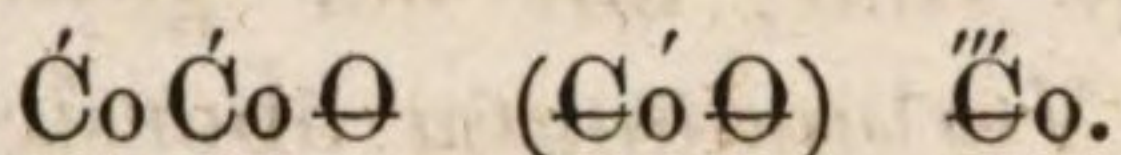
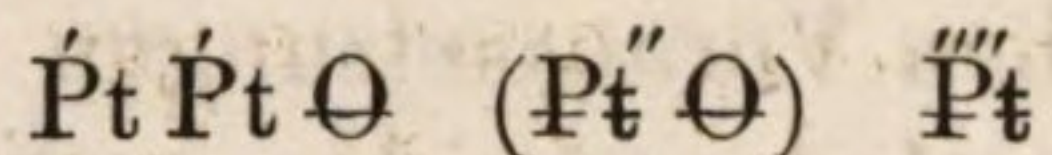
*) Man vgl. unsere Abhandlung: Ueber mehrsaurige Verbindungen der anorganischen Chemie. Ann. der Chem. und Pharm. CXXIV p. 157.

salzen im gewöhnlichen Sinne des Wortes die Rede sein, denn in solchen muss der basische Bestandtheil aus nachweisbar verschiedenen Elementen bestehen. Es darf nicht Sache der blossen Annahme sein, ob man eine Verbindung als Doppelsalz betrachten wolle oder nicht. Bödeker giebt uns also in seinen Formeln eine neue Klasse von Doppelverbindungen und so wenig wir ein starres Festhalten am Alten in Schutz zu nehmen geneigt sind, so sehr glauben wir doch verlangen zu dürfen, dass man neue Anschauungen nur da einführe, wo ein wirkliches Bedürfniss dazu vorliegt, sei es zur Darlegung von Beziehungen zu andern Körpern, oder sei es zur einfacheren Uebersicht des vorhandenen Materials. Es scheint uns indessen nicht, als ob die Bödeker'sche Formulierungsmethode einem dieser Zwecke wesentlich förderlich sei.

Die Bödeker'sche und die ältere Weltzien'sche Auffassung war hauptsächlich durch diejenigen Metallamine hervorgerufen, welche mehr Ammoniakäquivalente enthalten, als der Basicität des betreffenden Metalls entspricht. Zur Stütze dieser Hypothesen mussten ausser den gewöhnlichen Annahmen der Ammoniumtheorie noch die besprochenen hypothetischen und unwahrscheinlichen Voraussetzungen gemacht werden, und wenn wir im Stande sind, mit der gewöhnlichen Ammoniumtheorie allein diese Verbindungen übersichtlich anzuordnen, so wird man zugeben, dass eine Nöthigung zur Annahme einer verwickelteren Auffassung nicht vorliegt. Die Durchführung unserer Ansicht beruht wesentlich auf dem schon früher an andern Orten mehrmals ausgesprochenen Grundsatz, dass man eine Einheit der Naturbetrachtung zu erstreben habe und dass man das in den labileren Verhältnissen organischer Körper mit Leichtigkeit Erkennbare auch folgerichtig auf die stabileren Verhältnisse anorganischer Körper anwenden müsse. Bereits vor sechs Jahren zeigten wir an den der Phosphorsäure entsprechenden Amidverbindungen*), dass die Annahmen, welche bei den Amiden organischer Säureradikale eine so leichte Uebersichtlichkeit gestatten, auch in der anorganischen Chemie anwendbar seien, dass man namentlich auch hier in der Zurückführung auf einen multipelen Ammoniaktypus ein schätzbares Anordnungsmaterial gewinne. Die Ammoniummoleküle der

*) Ann. der Chem. und Pharm. CL. p. 299.

Metalle hat man bisher immer nur auf den einfachen Typus zurückzuführen gesucht; nachdem wir aber jetzt in der organischen Chemie polyatome basische Ammoniummoleküle kennen gelernt haben, dürfen wir ein Gleiches wohl auch in die anorganische Chemie einführen. Wir beziehen also die Metallamine auf den monoatomen NH_3 — diatomen N_2H_6 — und triatomen N_3H_9 — Typus; wir nehmen die Substituierbarkeit des Wasserstoffs durch Ammonium und für die mehrsäurigen Metallamine auch die Möglichkeit der Bildung mehrerer Reihen von Salzen an. Endlich verlangen wir, dass die ein- oder mehrbasischen Metallmoleküle M so lange als ein Untheilbares in den Metallaminen angenommen werden, als nicht thatsächliche Veränderungen, wie z. B. Oxydationen oder Desoxydationen eintreten. Derartige Veränderungen gehen, wie die Thatsachen lehren, bei den Metallaminen allmählig vor sich und wir sind daher zu der Annahme berechtigt, dass Zwischenglieder von intermediärer Basicität entstehen können. So absorbiren die ammoniakalischen Lösungen von Platin- oder Kobaltoxydulsalzen den Sauerstoff der atmosphärischen Luft und bilden Verbindungen, welche aber einer weiteren Oxydation fähig sind:



Wir haben auf ähnliche Verhältnisse gelegentlich der Untersuchung verschiedener Wismuthverbindungen*) aufmerksam gemacht, und es wurde eine ähnliche Formulirung schon früher von Kolbe auf einige Platinbasen angewandt.

Nach den von uns angenommenen Grundsätzen lassen sich nun die metallhaltigen Abkömmlinge des Ammoniaks und Ammoniums übersichtlich auf das folgende Schema zurückführen:

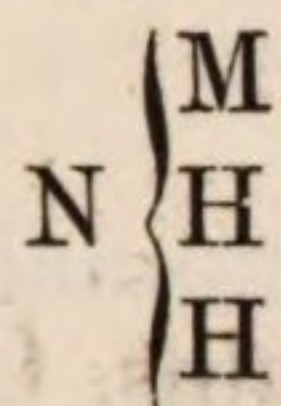
*) Ann. der Chem. und Pharm. CXIX. p. 346.

A. Metallamide.*)

Ammoniake, worin Wasserstoff durch Metall (M) vertreten ist.

1. Monotype Metallamide (Monamide).

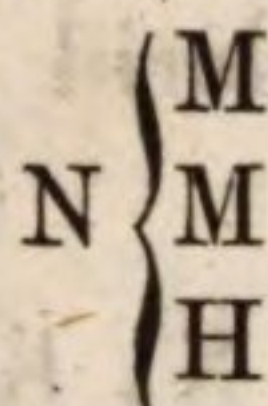
a. Primäre



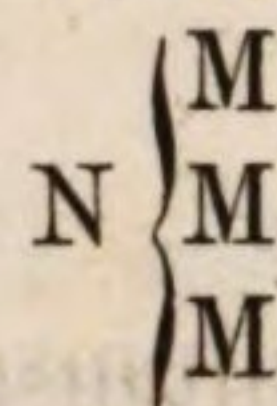
Kaliumamid.

Natriumamid.

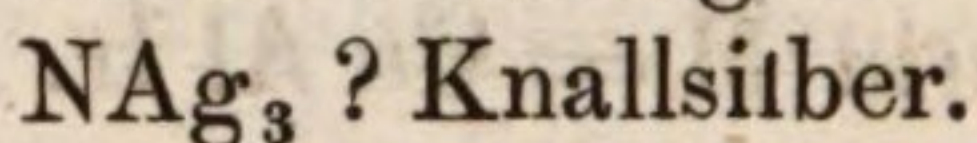
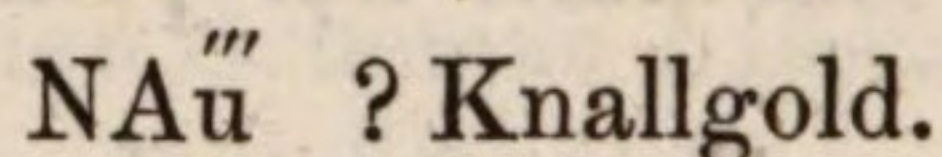
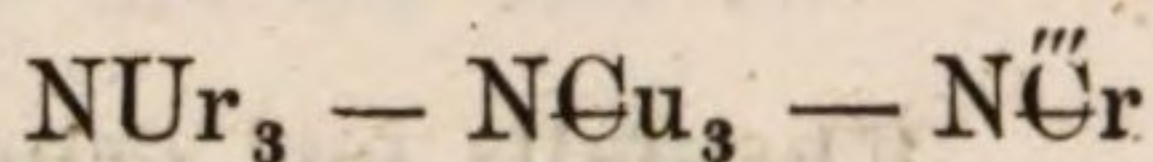
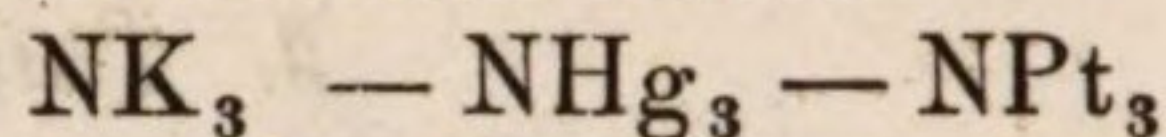
b. Secundäre



c. Tertiäre

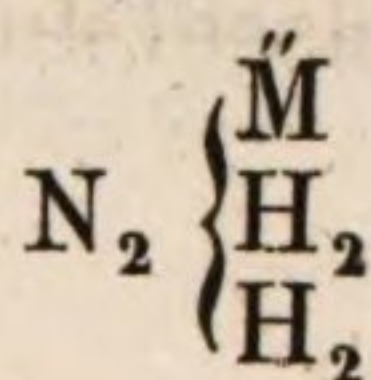


Stickstoffmetalle:

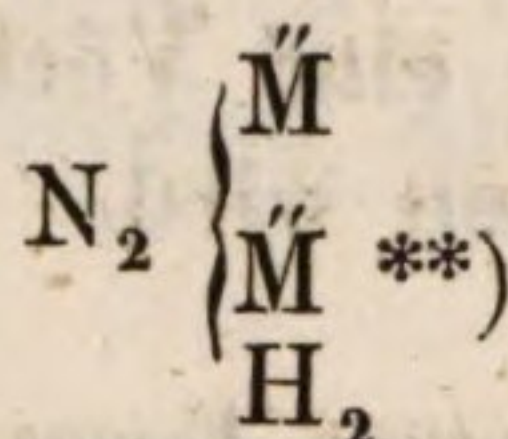


2. Ditype Metallamide (Diamide).

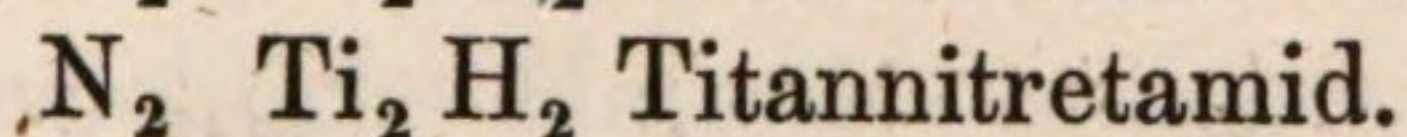
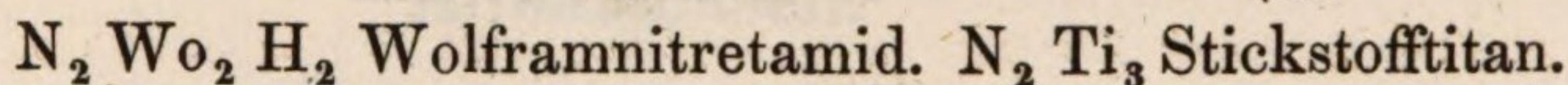
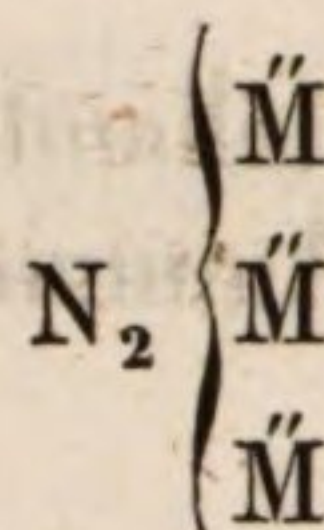
a. Primäre.



b. Secundäre.



c. Tertiäre.



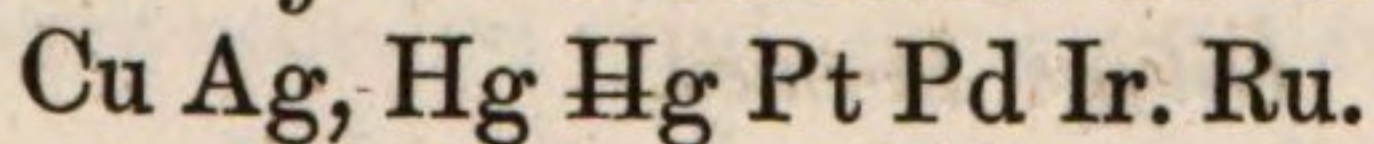
B. Metallamine.

Ammoniumverbindungen, in welchen Wasserstoff durch Metall vertreten ist.

1. Monotype Metallamine (Monamine).

a. Primäre $\text{N} \begin{Bmatrix} \text{M} \\ \text{H}_3 \end{Bmatrix}$, X. (X = Cl. Br. H Θ . Säurebestandtheil etc.)

In den bis jetzt bekannten ist M = Zn Cd. Pb. Fe (= 28)



b. Secundäre $\text{N} \begin{Bmatrix} \text{M}_2 \\ \text{H}_2 \end{Bmatrix}$, X.

c. Tertiäre $\text{N} \begin{Bmatrix} \text{M}_3 \\ \text{H} \end{Bmatrix}$, X. } nur von Quecksilber bekannt.

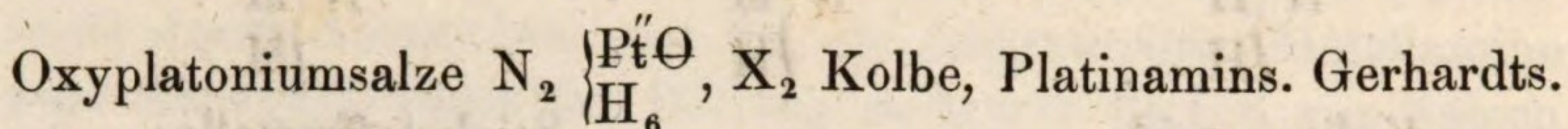
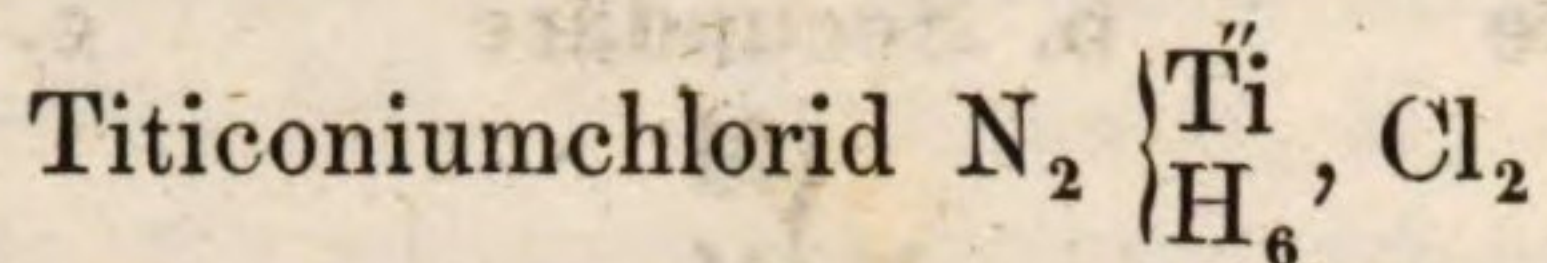
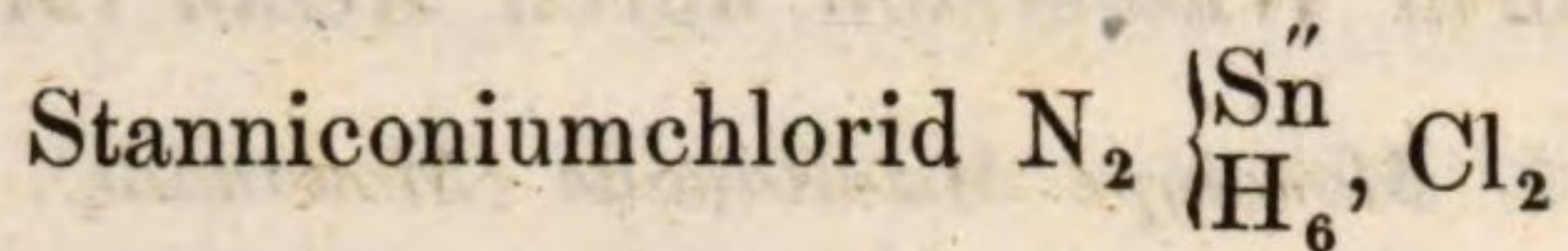
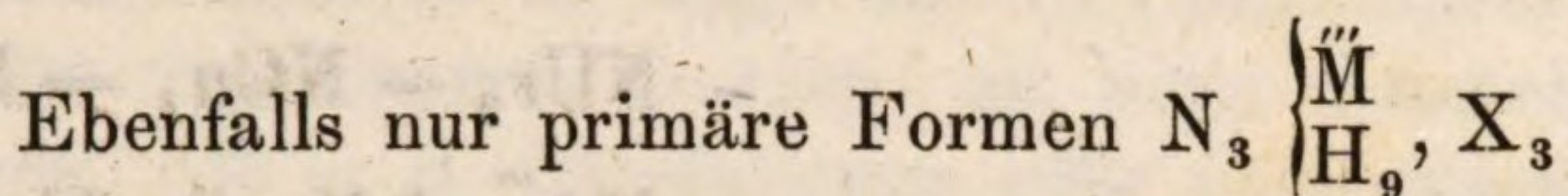
d. Quaternäre $\text{N} \begin{Bmatrix} \text{M}_4 \end{Bmatrix}$, X.

*) Bezüglich der Nomenklatur vgl. Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIII. p. 15.

**) Vergl. daselbst pag. 18.

2. *Ditype Metallamine (Diamine).*

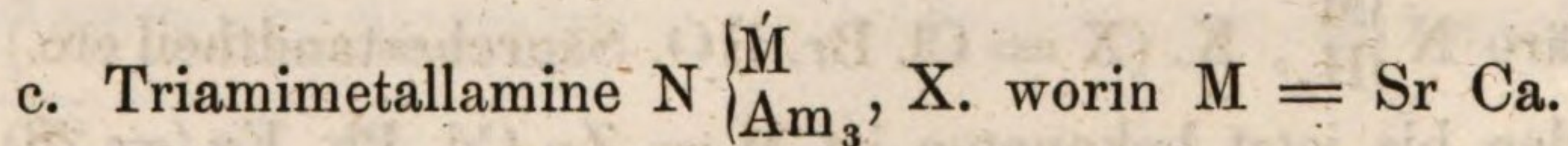
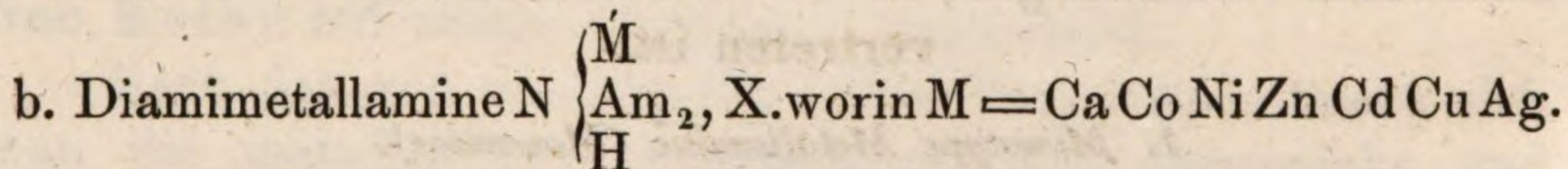
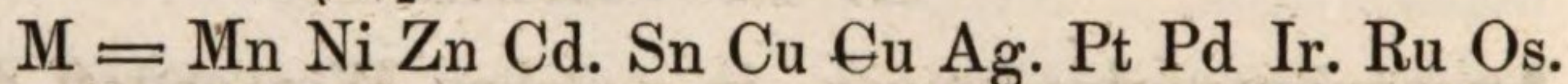
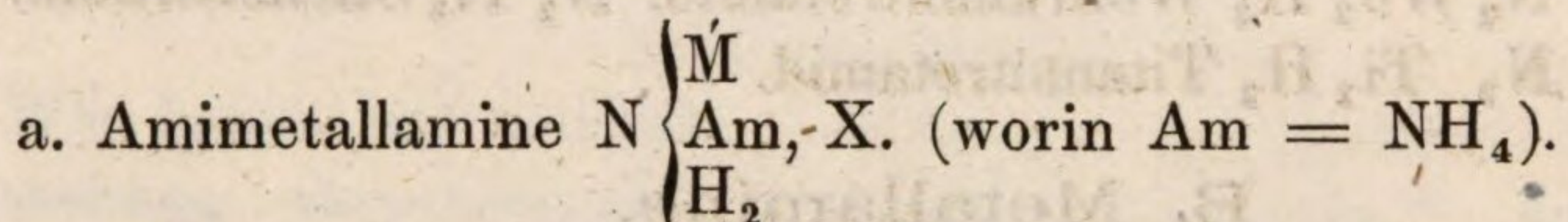
Wir kennen nur die primären Formen:

3. *Tritype Metallamine (Triamine).*

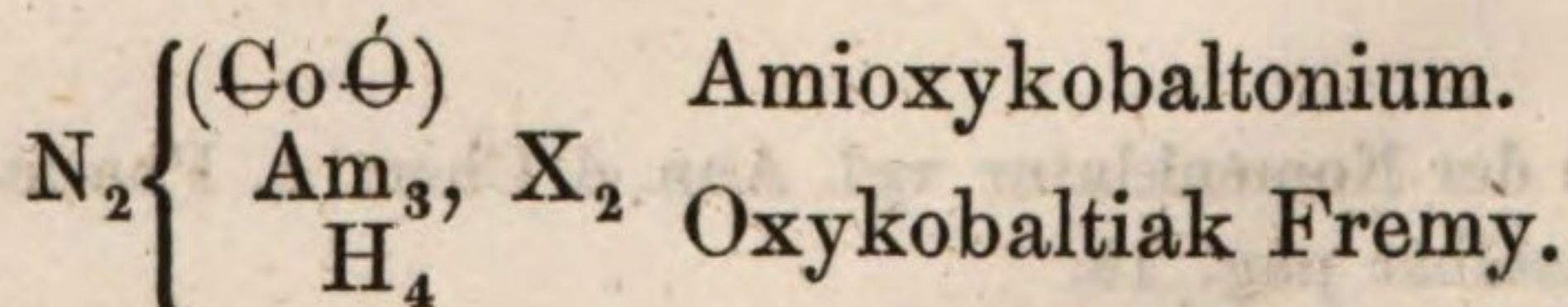
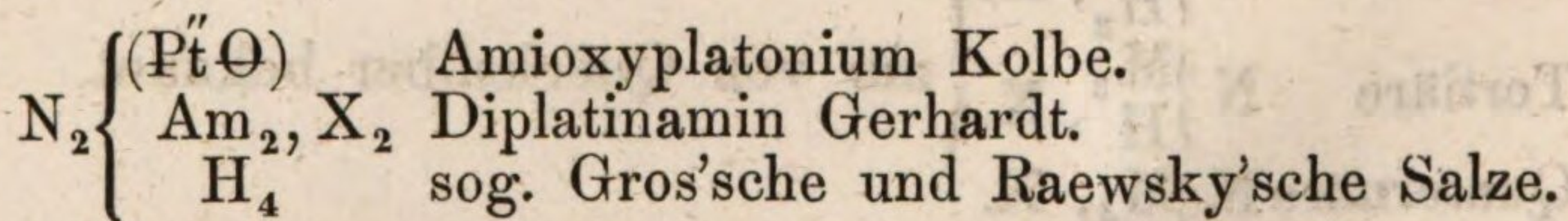
Worin $\text{M}''' = \text{Co Al Ir. As Bi.}$

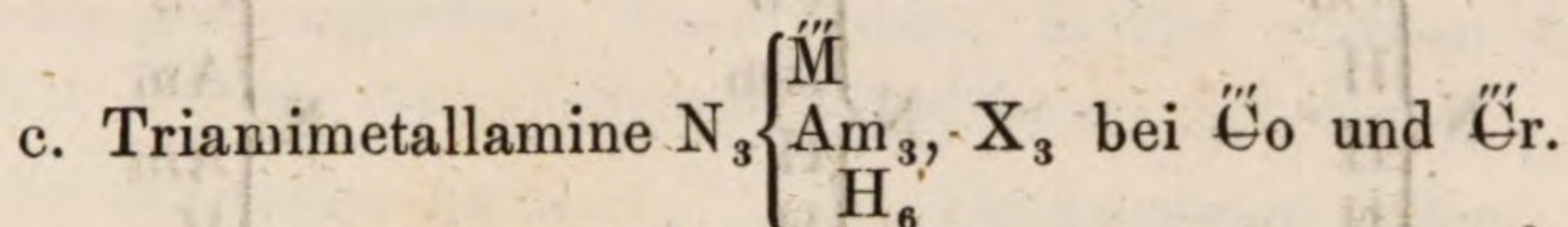
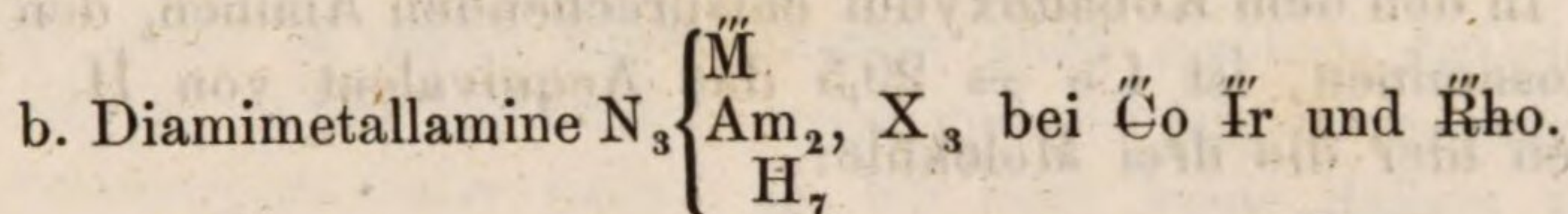
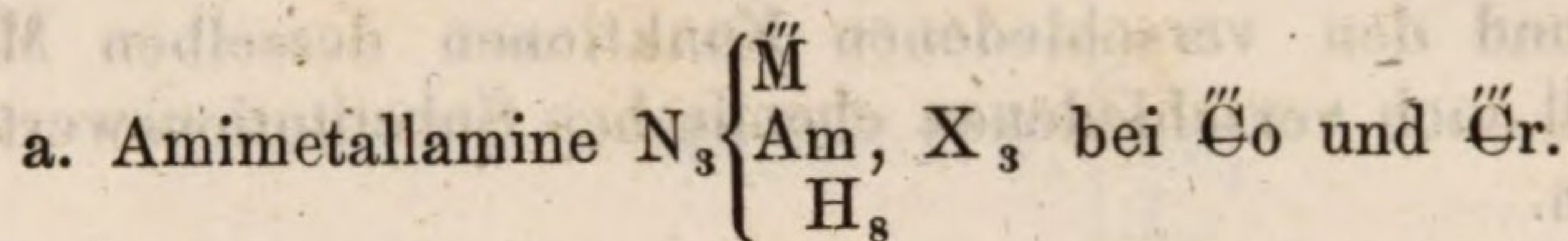
C. Amimetallamine.

Metallamine, in welchen eine Vertretung von Wasserstoff durch Ammonium angenommen wird.

1. *Monotype Formen.*2. *Ditype Formen.*

Hierher zählen wir nur die zwei folgenden Verbindungen:



3. *Tritype Formen.*

Mit Zugrundelegung des vorstehenden Schemas haben wir einzelne Reihen von ammoniakalischen Metallderivaten einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Wir halten es nicht für angemessen, hier den specielleren Theil dieser Untersuchungen nochmals darzulegen und beschränken uns auf einige wenige allgemeinere Angaben, indem wir bezüglich des Specielleren auf die betreffenden Abhandlungen verweisen.*).

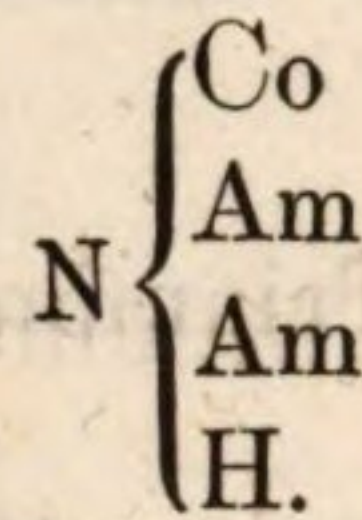
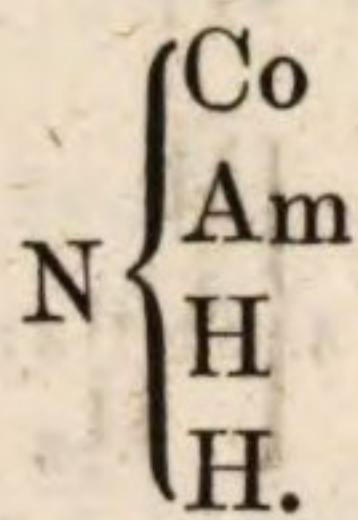
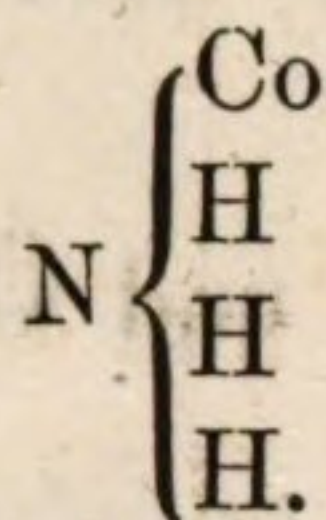
Kobaltbasen.

Das reichliche Material, welches die zahlreichen Arbeiten ausgezeichneter Forscher über die ammoniakalischen Derivate der Kobaltsalze zusammengetragen haben, zeigt so viele auffallende, von früher Bekanntem abweichende Verhältnisse, dass die verschiedenen Versuche zur übersichtlichen Anordnung dieses Materials einer weiteren Rechtfertigung nicht bedürfen. Wir haben derartige Versuche, sofern sie eine allgemeinere Tragweite haben, im Vorhergehenden kritisch besprochen und haben gezeigt, dass die Hypothesen, welche bei jenen Versuchen vorausgesetzt worden sind, unseren heutigen Anschauungen nicht entsprechen. Sobald wir empirische Formeln zertheilen, gerathen wir natürlich sogleich in das Gebiet der Hypothesen, und es werden ohne Zweifel diejenigen Formeln vorzuziehen sein, welche ohne viele Hypothesen ihrem Zwecke genügen. Die gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Kobaltbasen lassen sich mit überraschender Einfachheit darlegen, wenn wir die-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXI. p. 124 und CXXIII. p. 18.

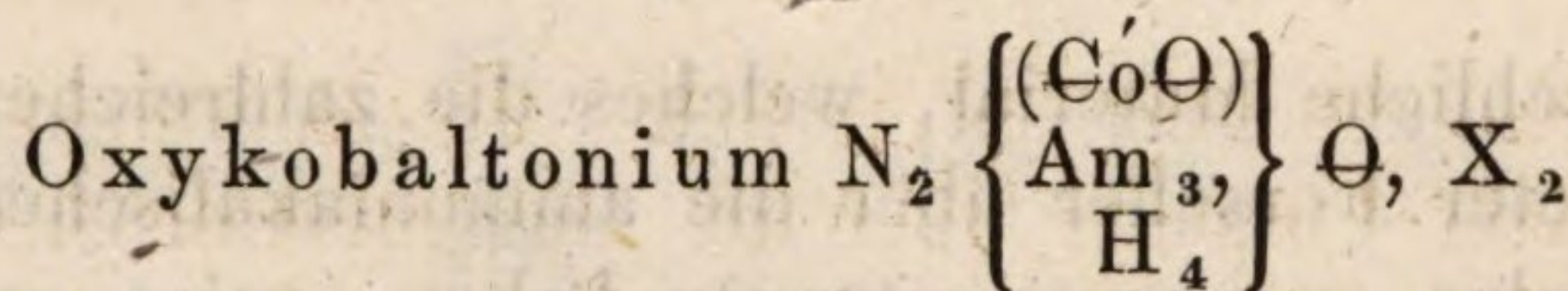
selben zum Theil auf den polyatomen Ammoniaktypus zurückführen, die Substitution von Wasserstoff durch Ammonium zugeben und den verschiedenen Funktionen desselben Metalls eventuell auch verschiedenen chemischen Substitutionswerth zugestehen.

In den dem Kobaltoxydul entsprechenden Aminen, den Kobaltosaminen, ist $\text{Co} = 29,5$ das Aequivalent von H. Wir haben hier die drei Moleküle:

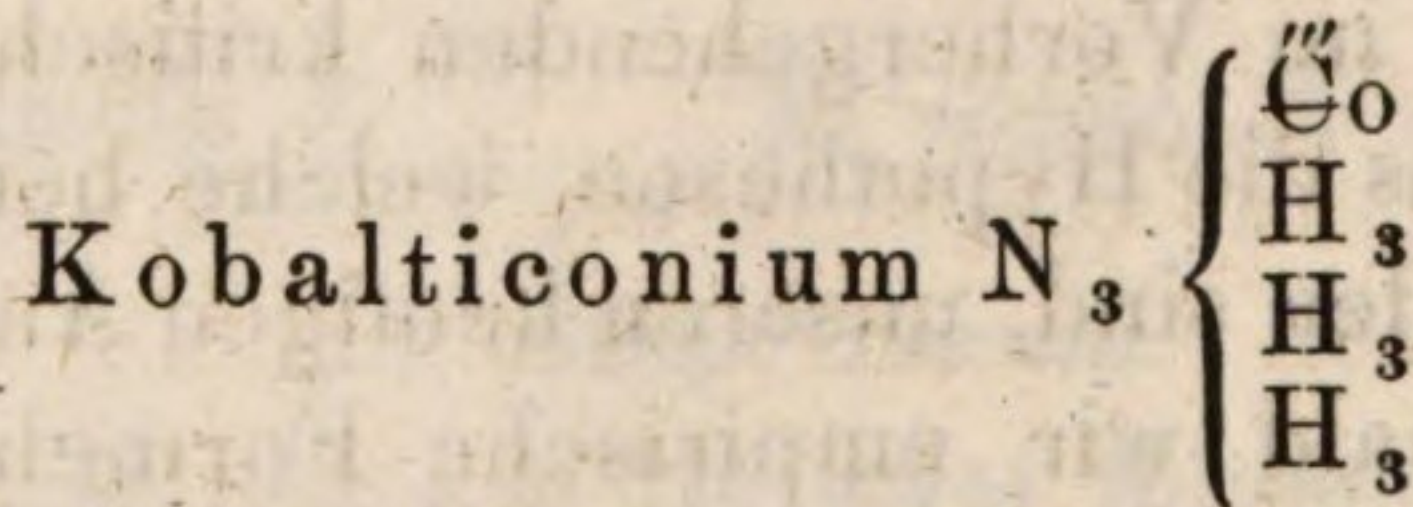


Kobaltosonium Amikobaltosonium Diamikobaltosonium
 $= \text{Co NH}_3$ $= \text{Co}, 2 \text{ NH}_3$ $= \text{Co}, 3 \text{ NH}_3$.

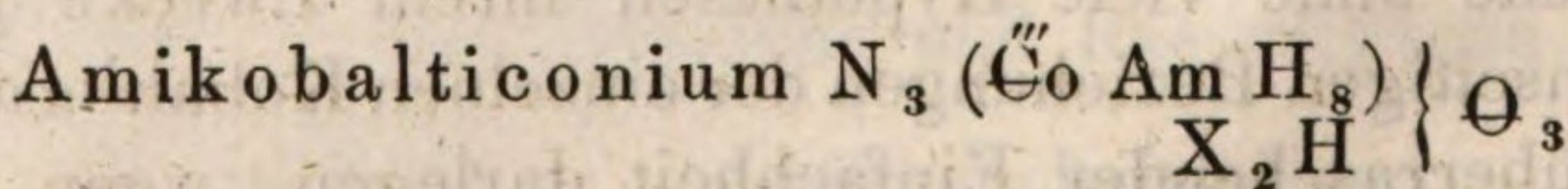
Die Salze des Letzteren absorbiren in ammoniakalischer Lösung an der Luft Sauerstoff und es bilden sich dann die speziell als Kobaltbasen bezeichneten Verbindungen, in welchen wir, wie dies zuerst von Weltzien geschehen, $\text{Co} = \text{Co}_2 = 59$ als untheilbares dreiatomiges Radikal annehmen. Die Absorption von Sauerstoff lässt zunächst ein intermediäres Glied entstehen, nämlich das diatome



welches aber noch weiter Sauerstoff absorbirt und eine Reihe von dreiatomigen Metallaminen erzeugt. Wir beziehen dieselben sämmtlich auf die Basis von Künzel's Kobaltaminsalzen und bezeichnen diese als

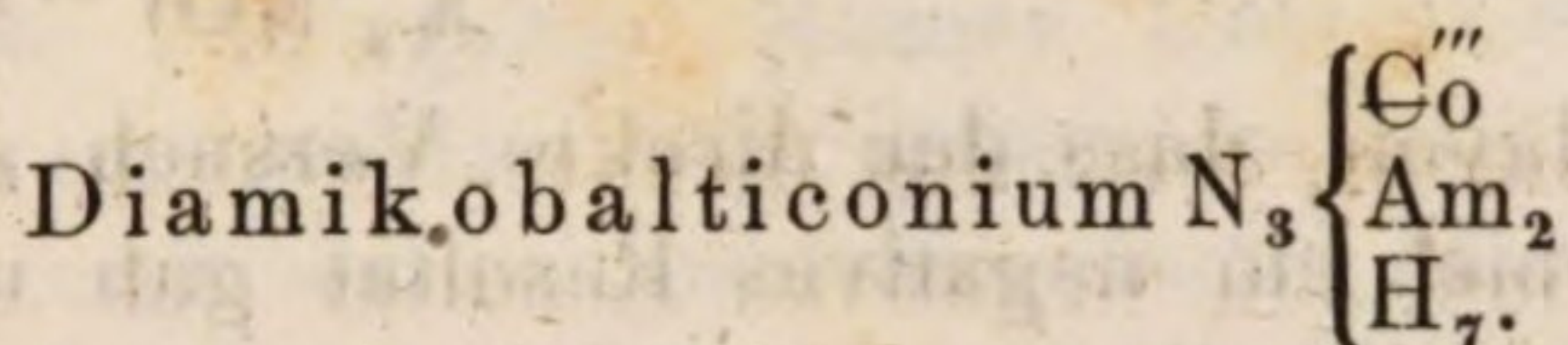


Die aus dem Oxykobaltonium zunächst entstehende Base ist wie dieses noch zweisäuerig. Unsere Verbindungen von



sind die Fuskobaltiaksalze von Fremy. Dieselben können durch direkte Addition von Säure und Ammoniak in das nächste

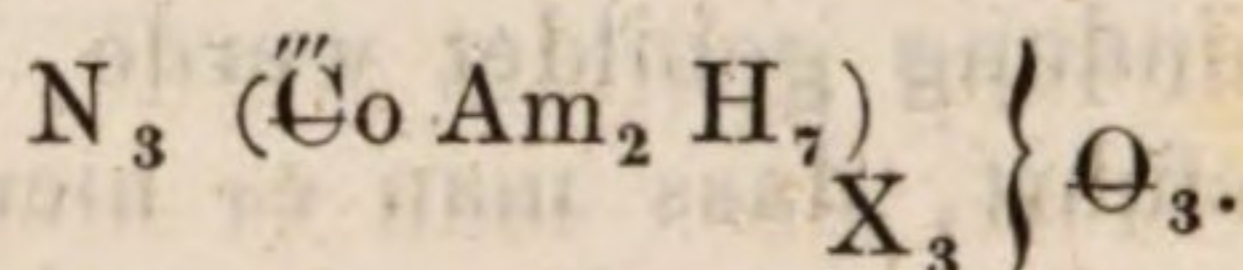
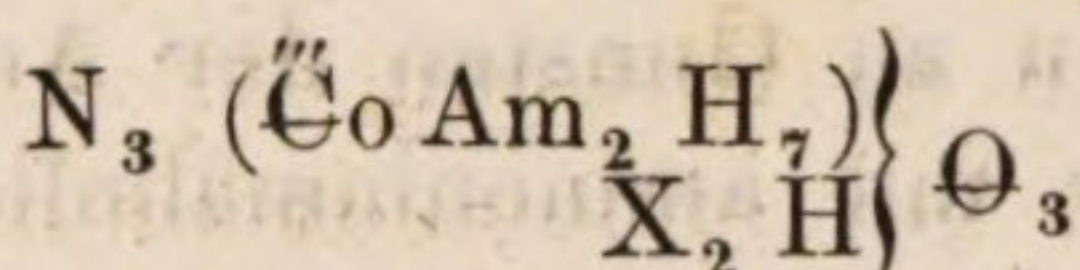
Glied übergeführt werden. Die in Letzterem enthaltene Base bezeichnen wir als



Sie steht in ihren Eigenschaften auch insofern zwischen der vorigen, welche nur zweisäuerige, und der folgenden, welche nur dreisäuerige Salze liefert, als wir hier beide Reihen von Verbindungen antreffen; diese beiden Reihen wurden früher für Salze zweier verschiedenen Kobaltbasen gehalten.

Zweisäuerige Salze.

Dreisäuerige Salze.

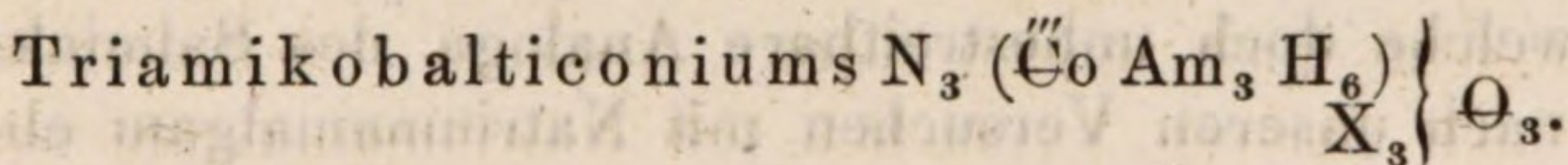


Purpureokobaltsalze.

Roseokobaltsalze.

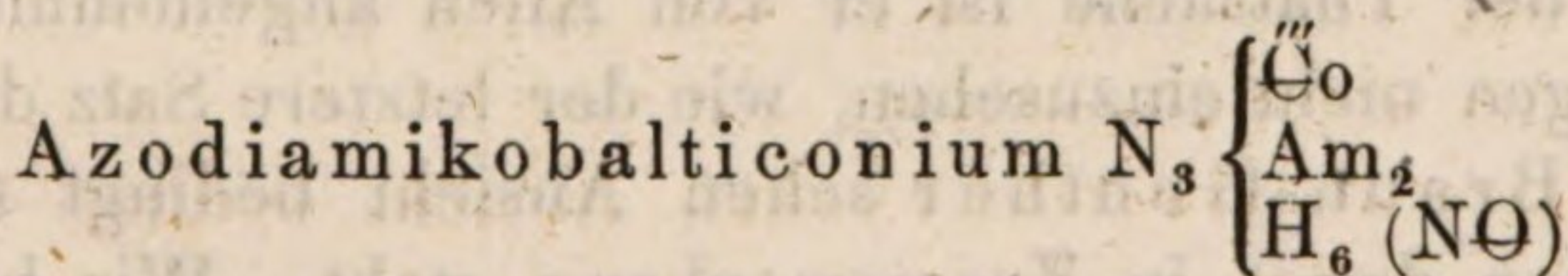
Die wasserfreien und gewässerten Roseosalze wurden ebenfalls früher als verschiedenen Reihen angehörig betrachtet.

Durch den Eintritt eines weiteren Ammoniakäquivalents erhält man die Verbindungen des

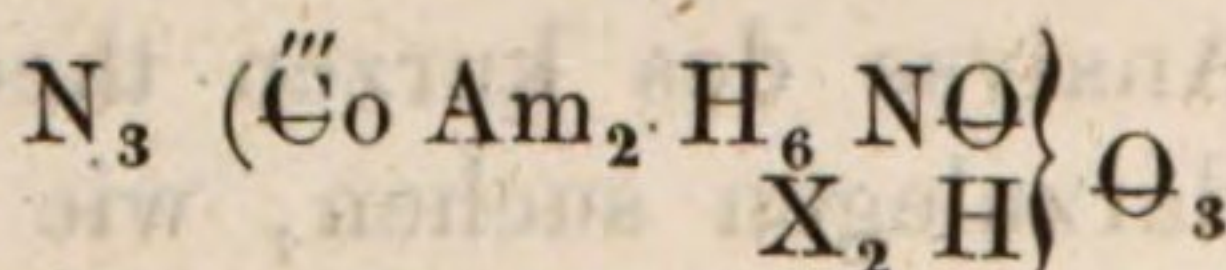
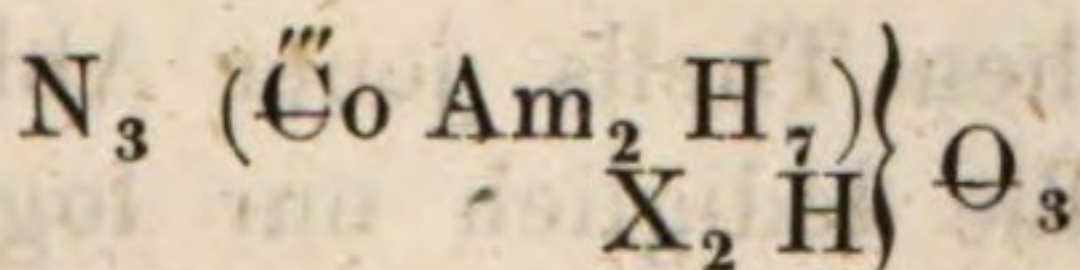


Es sind dies Fremy's Luteokobaltiaksalze; sie sind sämtlich dreisäuerig und es können verschiedene Säuren in derselben Verbindung enthalten sein.

Salpetrige Säure erzeugt aus einigen dieser Verbindungen eine neue Kobaltbase, deren Salze zu den zweisäuerigen Purpureosalzen in nächster Beziehung stehen. Wir nehmen an, die neue Basis



entstehe aus den Purpureosalzen, indem Wasserstoff des Radikals durch (NO) ersetzt werde:



Purpureokobaltsalze.

Xanthokobaltsalze.

Man hat in neuerer Zeit vorgeschlagen, die Xanthosalze

als mehrsäuerige Roseokobaltsalze aufzufassen, worin das eine Säureradikal NO sei, d. h. als $N_3 (Co Am_2 H_7) \left\{ \begin{matrix} X_2 NO \\ \Theta_3 \end{matrix} \right\} *$

Abgesehen davon, dass der direkte Versuch zur Begründung dieser Formel ein negatives Resultat gab und dass es uns, wie früher mitgetheilt wurde, selbst mit stärkeren Säuren nicht gelungen ist, mehrsäuerige Roseokobaltverbindungen darzustellen, muss auch wohl beachtet werden, dass letztere Formel uns die Beziehungen zwischen Xantho- und Purpureo-Kobaltsalzen nicht andeutet. — Die Thatsache, dass beim Zusammenbringen von Salzen der Kobaltbasen mit Natriumamalgam, weder Ammoniumamalgam noch eine sonstige ähnliche Verbindung gebildet werde, hat man zu Gunsten der Ansicht aufgeführt, dass man es hier weder mit ammoniumähnlichen, noch mit ammoniumsubstituirtten Verbindungen zu thun habe. Es scheint uns aber, dass man durchaus nicht berechtigt war, daraus, dass die Kobaltaminsalze bei Gegenwart von Wasser durch Natriumamalgam vollständig zersetzt werden, die erwähnten Schlüsse zu ziehen.

Auch die Chlorhydrate von Aethylamin, Anilin und Chinolin, welche doch unbestreitbare Analoga des Salmiaks sind, geben nach unseren Versuchen mit Natriumamalgam ebenfalls keine dem Ammoniumamalgam vergleichbare Verbindung.

In ähnlicher Weise sind die Herren Braun und Geuther der Ansicht, dass überhaupt kein substituirtes Ammonium in diesen Verbindungen anzunehmen sei, vielmehr enthielten die Kobaltbasen die Verbindung von ein und mehreren Aequivalenten Ammoniak mit zwei Aequivalenten Kobalt als dreiatomiges Radikal. Der letzte Theil ist wohl nicht neu, denn als Ausdruck der Thatsache ist er von Allen angenommen, aber wir vermögen nicht einzusehen, wie der letztere Satz den ersten Theil der Braun-Geuther'schen Ansicht bedingt oder wie er überhaupt damit in Zusammenhang steht. Wir haben bereits früher einige Sätze jener Abhandlung kritisch besprochen und werden noch an einem anderen Orte durch eine eingehendere Analyse des kurzen theoretischen Theils jener Abhandlung darzulegen suchen, wie derselbe lediglich nur logische „Schwierigkeiten“ darbietet.

*) Ann. der Chem. und Pharm. CXXV. p. 176.

Bezüglich unserer Untersuchungen über andere Reihen von Metallaminverbindungen verweisen wir auf die bereits früher erwähnte Darlegung. Neuere Untersuchungen über die Chrombasen werden wir später an einem anderen Orte niederlegen und wollen uns nun damit beschäftigen, das im gegenwärtigen Abschnitt für das Ammoniak Erkannte, im folgenden auf substituirte Ammoniak der organischen Chemie zu übertragen.

III. Ueber metallhaltige Anilinderivate.

In dem vorhergehenden Abschnitt haben wir ausführlicher besprochen, dass, ebenso wie wir in den Verbindungen der sog. Säurehydrate mit Ammoniak ein bis jetzt nicht im unverbundenen Zustand erhaltenes Radikal Ammonium annehmen, wir auch berechtigt sind, in den Verbindungen der Metallderivate der Säuren mit Ammoniak, Metallamine anzunehmen, Körper, von welchen einzelne im Hydratzustande erhalten werden konnten. Nehmen wir statt des Ammoniaks ein zusammengesetztes Ammoniak der organischen Chemie, z. B. Methylamin, Anilin, Chinolin etc., so wäre zu erwarten, dass wir im Stande seien, Verbindungen hervorzubringen, welche organische zerlegbare und anorganische unzerlegbare Radikale zugleich enthalten.

Dieser Gedankengang war es, welcher uns vor zwei Jahren veranlasste, Aethylamin auf Kupfersalze einwirken zu lassen, und es zeigte sich hierbei, dass diese sich in der That in jenem ebenso wie in Ammoniak auflösen, dass die daraus anschiessenden Verbindungen, die Aethylcupramine, in ihren chemischen Verhältnissen den ammoniakalischen Kupferverbindungen sehr ähnlich sind, sich aber durch ihre Zerfliesslichkeit an der Luft von denselben unterscheiden. *) Ungünstige Bedingungen, unter welchen wir damals arbeiteten, waren Schuld daran, dass wir leider nur zersetzte Verbindungen der Analyse unterwerfen konnten; aber jedenfalls liess sich aus jenen wenigen Versuchen die Gewissheit entnehmen, dass derartige Verbindungen dar-

*) Näheres Ann. der Chem. und Pharm. CXXIII. p. 48.

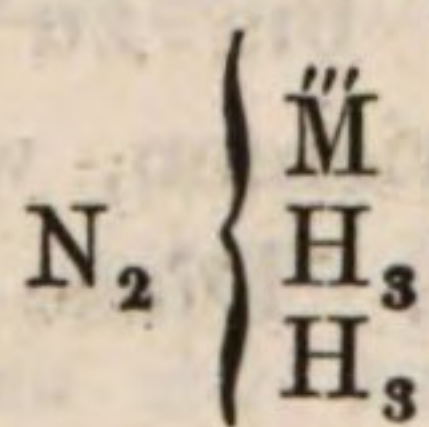
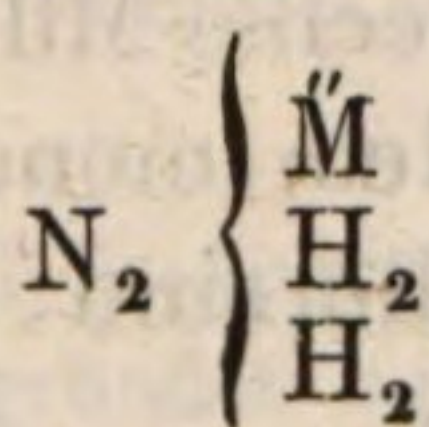
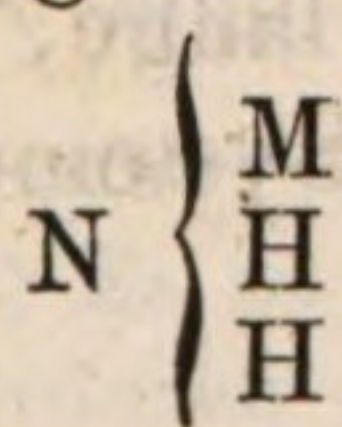
stellbar seien, und hierin musste zugleich die Aufforderung zu weiteren Versuchen liegen. Wir haben nun einige Reihen von Versuchen mit verschiedenen organischen Aminen ausgeführt und sind zum Theil noch mit solchen beschäftigt. Nur die Versuche bezüglich des Anilins sind einigermaßen zu einem Abschluss gelangt, und die mit diesem Material erhaltenen Resultate sollen den Gegenstand des gegenwärtigen Abschnittes bilden.

Das Anilin kann sich direkt mit den Salzen mehrerer Metalle zu meist gutkrystallisirenden Verbindungen vereinigen; wir bezeichnen diese Verbindungen als:

Phenylmetallamine oder kürzer als Metallanile.

Es haben diese Verbindungen gerade gegenwärtig ein um so grösseres Interesse, als sie unseren Untersuchungen zufolge in sehr naher Beziehung zur Bildung des Anilinroths stehen. In allen Fällen nämlich, in welchen jener Farbstoff durch Einwirkung von Metallsalzen auf Anilin erzeugt wird, bildet sich in erster Reaktion eine Metallanilverbindung und erst diese giebt, bei höherer Temperatur zersetzt, zur Bildung des Anilinroths Veranlassung. — Wir werden in diesem Abschnitt nur die Beschreibung der Metallanilderivate geben, während wir die Resultate unserer Untersuchungen bezüglich der Einwirkung der Säuren und der Wärme auf erstere auf zwei weitere Abschnitte versparen.

Analog den Mono-, Di- und Tri-Metallaminen



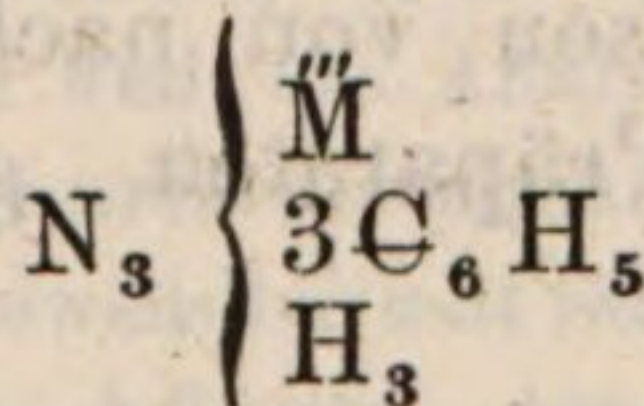
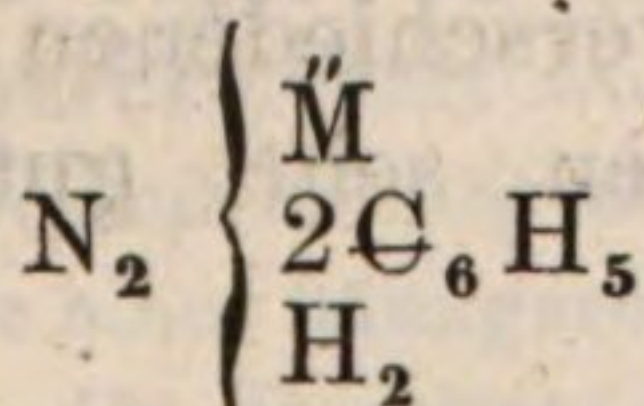
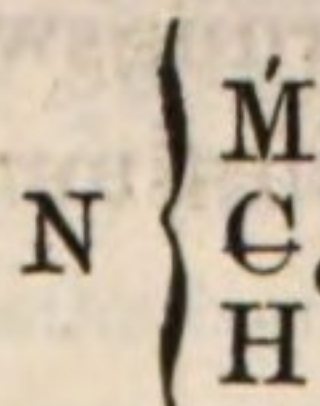
unterscheiden wir auch:

Mono-

Di-

und

Tri-Metallanile:



Es ist hierzu zu bemerken, dass die Mono- und Di-Metallanile zu resp. Di- und Tetr-Anilen werden, sobald man vorzieht, die in denselben enthaltenen Metalle als zwei- und vieratomig in die Formeln einzuführen. Für die Darlegung der Resultate unserer Untersuchungen haben wir jene Annahme

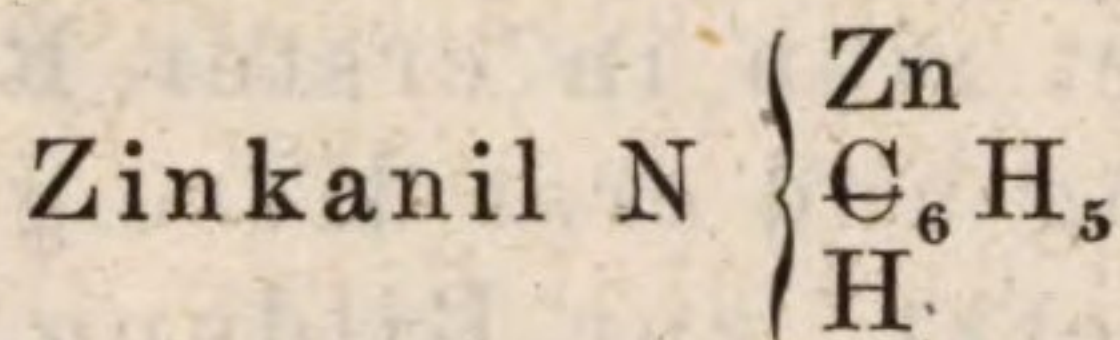
und die damit verbundene Verdoppelung der Formeln nicht für nothwendig erachtet.

A. Monometallanilverbindungen.

Verbindungen aus dieser Reihe wurden dargestellt mit Zink, Cadmium, Zinn, Kupfer und Quecksilber; auch einzelne Platinmetalle scheinen in derartige Verbindungen eintreten zu können. Mit den Metallen der Eisengruppe (Fe, Mn, Co, Ni), ferner mit Blei und Silber konnten keine Metallanile erzeugt werden.

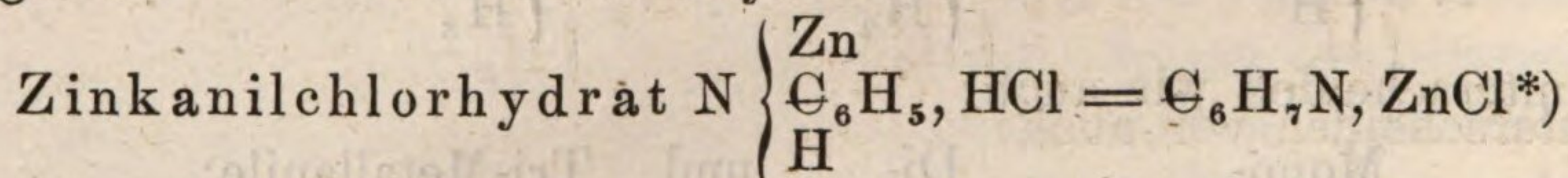
Zinkanil.

Die Angabe, dass Zinksalze durch Anilin gefällt werden, ist bereits vor längerer Zeit von Hofmann gemacht worden. Es enthalten diese Niederschläge indessen kein Zinkoxydhydrat, sondern sie bestehen aus Verbindungen der betreffenden Zinksalze mit Anilin, Verbindungen, in welchen wir eine ammoniakartige Gruppe



annehmen.

Versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung von Chlorzink tropfenweise mit Anilin, so löst sich letzteres auf und es scheidet sich entweder sogleich oder nach kaum einer Minute ein weisser krystallinischer Niederschlag aus. Dieser löst sich, wenn die Flüssigkeit erwärmt wird, vollständig wieder auf, und beim Erkalten erhält man bis zu etwa sechs Millimeter lange, sehr dünne glänzende Prismen, welche dem monoklinen Systeme anzugehören scheinen. Diese Krystalle sind:



Die Analysen von nach verschiedenen Verfahrungsweisen dargestellten Präparaten gaben sehr gut übereinstimmende Resultate:

*) Diese Formeln, welche denjenigen von Claus für die Metallamine entsprechen, lassen es hier noch deutlicher hervortreten, dass sie weiter nichts als blosse Zusammensetzungsformeln sind, dass aber durchaus nichts bezüglich der chemischen Funktion dieser Verbindungen daraus zu entnehmen ist.

		Berechnet.	Gefunden.
C_6H_7N	93,0	57,7	—
Zn	32,5	20,2	20,2—20,35
Cl	35,5	22,1	22,0
	161,0	100,0	

Ausserdem wurde die Zusammensetzung der Verbindung noch auf synthetischem Wege festgestellt. *) Abgewogene Mengen reinen Zinks wurden in reiner Salzsäure gelöst und die nahezu neutralisirte und ziemlich concentrirte Lösung mittelst Anilin ausgefällt. Das mit wenig Wasser gewaschene Salz wurde ausgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Den Aequivalenten nach sollten aus $Zn = 32,5$ Gwth. Zink $C_6H_7ZnNCl = 161$ Gwth. Zinkanilchlorhydrat erhalten werden, entsprechend 495 Procent. — In zwei Versuchen gaben:

3,114 gr. Zink — 15,357 gr. Chlorhydrat = 493,2 pCt. } Mittel
 4,812 gr. „ — 23,675 gr. „ = 492 „ } 492,6 pCt.

Die geringe Löslichkeit der Verbindung und vielleicht doch noch irgend eine Verunreinigung des Zinks erklären die kleine Differenz.

Die lufttrockene Verbindung enthält kein Krystallwasser; in kaltem Wasser und Weingeist ist sie wenig löslich, in den heissen Flüssigkeiten dagegen in ziemlicher Menge. Die wässrige Lösung zersetzt sich bei längerem Kochen sehr allmählig in Anilin, welches mit den Wasserdämpfen entweicht, und in Zinkchlorür, welches in Lösung verbleibt; ein basisches Chlorzink bildet sich nicht. Wegen dieser Zersetzung erhält man auch

*) Es ist sehr wohl zu begreifen, dass, seitdem die Theorie der multipeln Proportionen fester begründet worden, man sich zur Bestimmung der Zusammensetzung meist den analytischen Methoden zugewandt hat, auffallend ist es aber, dass man die synthetischen nicht mehr als Controlle benutzt findet. Gerade heutigen Tages, da die Wirkung vieler Agentien auf allgemeiner gültige Regeln zurückgeführt worden und die Analyse öfters nur eine Controlle für die bereits anderweitig erschlossene Zusammensetzung ist, wäre die synthetische Methode einer häufigeren Anwendbarkeit fähig. — Wir dürfen nicht vergessen, dass die Resultate der Arbeiten von Fourcroy und Lavoisier, Gaylussac und Thenard, Chevreul und Berzelius, Resultate, die die heutige Chemie begründet haben, zum grossen Theil auf dem Wege der Synthese gewonnen wurden, und es ist auch wohl zu beachten, dass bei der synthetischen Methode mit der Ausführung des Verfahrens selbst, man auch zu der Verbindung wirklich gelangt, auf welche die Angaben sich beziehen.

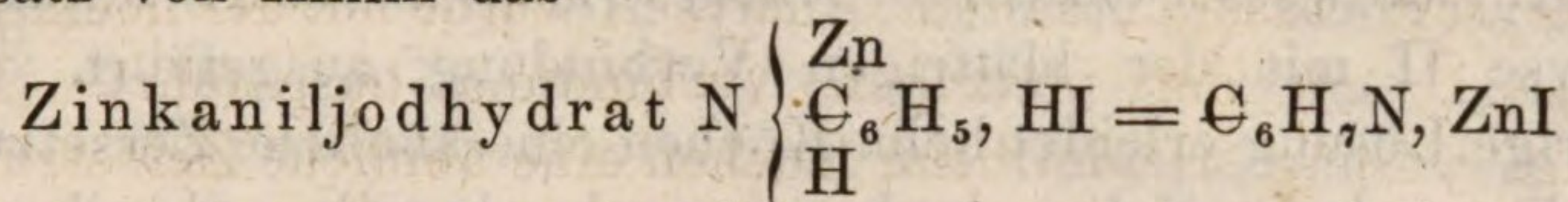
keine weitere Krystallisation, wenn man die Mutterlauge in der Wärme verdampfen lässt. Zur Controlle liess man eine kleine Menge einer Mutterlauge über Schwefelsäure verdunsten, wobei man noch wenige Krystalle erhielt; einem andern Theil derselben Mutterlauge setzte man noch etwas krystallisirtes Salz zu und verdampfte in der Wärme; es blieb nur zerfliessliches Chlorzink zurück. — Aus der Chlorverbindung mittelst Silberoxyd oder Bleioxyd ein Zinkanilhydrat darzustellen, gelang nicht.

Eine bei mittlerer Temperatur gesättigte wässrige Lösung des Chlorürs färbt sich auf Zusatz von Platinchlorid schnell sehr dunkel und setzt nach mehreren Stunden einzelne gefärbte Krystalle ab. In einer warm gesättigten Lösung erzeugt Platinchlorid alsbald einen dunkelgelben Niederschlag, welcher sich aber sehr rasch braun, dunkelviolet und schwarz färbt. Beim Erkalten der Lösung setzen sich keine Prismen der Chlorverbindung mehr ab, sondern mohnkorn-grosse tief braun gefärbte Krystalle, die aber so innig mit Anilinfarbstoffen und mit reducirtem Platin gemengt sind, dass wir bei Anwendung kleinerer Mengen kein zur Analyse geeignetes Produkt erzielen konnten. Die mit Wasser und Weingeist gewaschene Masse gab bei der qualitativen Analyse einen reichlichen Zinkgehalt, und ich zweifle nicht, dass die Krystallkörner ein Zinkanilplatinchlorid einschliessen. Diese Körner werden auch beim Vermischen von Platinchlorid mit Anilin allein nicht erhalten, sondern es entsteht dann ein braungelber Niederschlag von flockigkrystallinischer Beschaffenheit.

Das Zinkanilchlorhydrat wird von ziemlich verdünnten Säuren selbst in der Wärme nicht verändert. Concentrirtere Salzsäure erzeugt ein Doppelsalz; da auch andere Metallanile solche Doppelsalze erzeugen, so wollen wir dieselben, um den Zusammenhang nicht zu unterbrechen, in einen besonderen Abschnitt zusammenstellen. — An der Luft erleidet das Chlorhydrat keine Veränderung. — Alkalien und deren Carbonate bewirken Zersetzung unter Abscheidung von Zinkoxydhydrat oder -Carbonat. Auf die Darstellung der Chlorverbindung durch doppelte Umsetzung kommen wir weiter unten zurück.

Zinkanilbromhydrat verhält sich, was Bildungsweise, Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse betrifft, ganz wie die vorhergehende und die nachfolgende Verbindung.

Aus einer wässrigen Lösung von Jodzink erhält man auf Zusatz von Anilin das



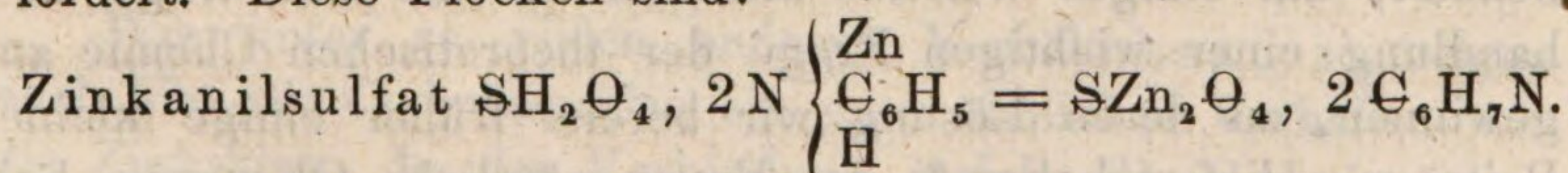
in Form einer dichten weissen Krystallmasse. Aus der heiss gesättigten wässrigen Lösung erhält man die Verbindung in langen feinen glänzenden Nadeln. Diese wurden der Analyse unterworfen:

		Berechnet.	Gefunden.
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	93,0	36,8	—
Zn	32,5	12,9	12,9
I	127,0	50,3	49,9
	<u>252,5</u>	<u>100,0</u>	

In ihrem physikalischen und chemischen Verhalten gleicht die Jodverbindung völlig der Chlorverbindung.

Bei der Analyse dieser Verbindungen kann die heisse wässrige Lösung nicht direkt mit Silbernitrat versetzt werden, weil aus letzterem Salze durch das Anilin Silber reducirt wird. Auch wird das Jodsilber in der Wärme durch Anilin verändert. Mit Salpetersäure darf nicht angesäuert werden, weil diese das Anilin in schwerlösliche Verbindungen umwandelt. Die Verbindungen wurden in sehr verdünnter warmer Schwefelsäure gelöst und die Fällung mit heiss gesättigter Lösung von Silbersulfat ausgeführt.

Versetzt man eine mässig concentrirte Lösung von Zinksulfat mit Anilin, so scheidet sich öfters in der ersten Zeit gar nichts aus; nach einiger Zeit tritt dann eine sich allmählig vermehrende Ausscheidung von deutlich krystallinischen Flocken ein; die Abscheidung wird durch starkes Schütteln sehr befördert. Diese Flocken sind:



		Berechnet.	Gefunden.
$2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	186,0	53,6	
Zn_2O	81,0	23,4	I. 23,3 II. 23,55.
SO_3	80,0	23,0	
	<u>347,0</u>	<u>100,0</u>	

Das Salz ist in Wasser viel löslicher, als die vorhergehenden Salze; aus heiss gesättigter Lösung erhält man das Salz

in talkartigen Blättchen, welche, über Schwefelsäure getrocknet, kein Krystallwasser enthalten. Analyse I wurde mit der flockigen, Analyse II mit der blättrigen Verbindung ausgeführt. Die wässrige Lösung erleidet beim Kochen eine ähnliche Zersetzung, wie die anderen Salze, und zwar geht dieselbe schneller vor sich. Auch von Säuren wird das Sulfat leichter angegriffen; aus der Lösung in verdünnter warmer Schwefelsäure krystallisirt beim Erkalten kein Zinkanilsulfat mehr heraus. Verdunstet man die Lösung in schwacher Wärme, so bleibt eine weisse blättrige Salzmasse zurück, aus welcher kein gut krystallisirendes Doppelsalz erhalten werden konnte, so dass wir geneigt sind, jene Salzmasse für ein blosses Gemenge von Zinksulfat und Anilinsulfat anzusprechen.

Die grössere Löslichkeit des Zinkanilsulfats kann vortheilhaft benutzt werden, um die Chlor-, Brom- und Jod-Verbindung durch doppelte Umsetzung darzustellen und um zugleich darzuthun, dass hier die Annahme einer ammoniumähnlichen Gruppe ebenso berechtigt ist, wie die Annahme von zusammengesetzten Radikalen in sonstigen Verbindungen, aus welchen wir jene auf dem Wege doppelter gegenseitiger Umsetzung in andere Verbindungszustände überzuführen im Stande sind. Giebt man Anilin zu einer Lösung von Zinksulfat, welche so verdünnt ist, dass das meiste Zinkanilsulfat aufgelöst bleibt, und versetzt dann dieselbe mit einer solchen von Chlor-, Brom- oder Jod-Kalium, so scheiden sich die betreffenden Verbindungen sogleich krystallinisch aus. — Mit Chlor-, Brom- oder Jod-Metallen versetzte Lösungen von Zinkvitriol geben auf Zusatz von Anilin ebenfalls nur die Zinkanilderivate jener drei Elemente.

Wir haben das eben besprochene Verhalten des Anilins benutzt, um einiges weiteres Material für die zukünftige Behandlung einer wichtigen Frage der theoretischen Chemie zu gewinnen, zu deren Lösung wir bereits früher einige kleine Beiträge geliefert haben,*) der Frage nämlich: Ob, wenn bei Mischung zweier Salzlösungen keine Ausscheidung stattfindet, man in der Flüssigkeit nur zwei oder vier Salze anzunehmen habe. Die gemischten Lösungen von Zinkvitriol und Chlorkalium oder Salmiak geben beim Abdampfen bekanntlich Doppel-

*) Ann. der Chem. und Pharm. CX. p. 203. — CXIV. p. 68. — CXVIII. p. 362.

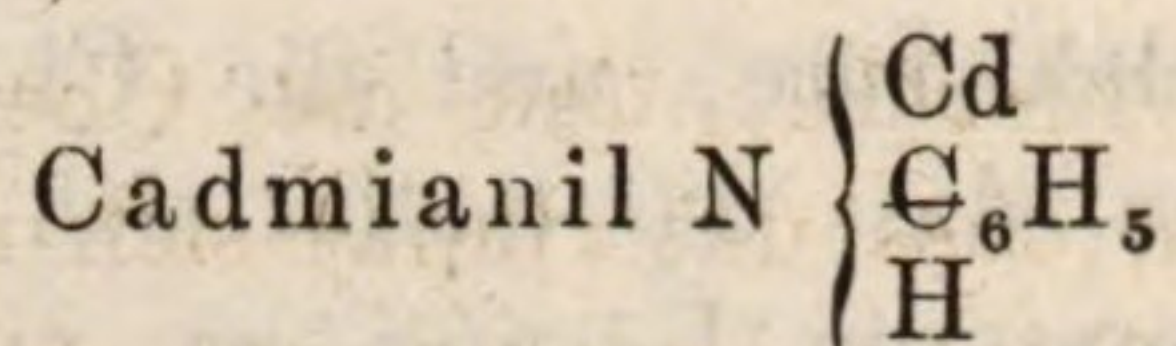
sulfate und Doppelchlorüre, und die Chemiker sind deshalb geneigt anzunehmen, dass das Sulfat sich mit dem Chlorid bereits in der verdünnteren Lösung zu vier Salzen umgesetzt habe. Hiermit stimmt nun auch der Umstand sehr wohl überein, dass das Anilin aus einer solchen gemischten Lösung der beiden Salze sogleich Zinkanilchlorhydrat ausscheidet.

Würde man aber letzteren Umstand als zu Gunsten einer derartigen Vertheilung der Säuren und Basen sprechend ansehen wollen, so wäre eine solche Vertheilung auch in einer Anzahl von Fällen anzunehmen, in welchen Bildung von Doppelsalzen theils nicht beobachtet wurde, theils theoretisch gar nicht wahrscheinlich ist. — So viel uns bekannt ist, setzen sich Chlornatrium, Chlormagnesium, Eisenchlorid und Chromchlorid mit Zinksulfat nicht zu Doppelsalzen um, aber auf Zusatz von Anilin zu einer damit versetzten Zinkvitriollösung verhalten sie sich ganz ebenso wie Chlorkalium und Salmiak. Eine Lösung von Zinknitrat, vermengt mit den Lösungen von Chlornatrium, Chlorcalcium, Chloraluminium oder Eisenchlorid giebt auf Zusatz von Anilin Zinkanilchlorhydrat, während eine Bildung von Doppelsalzen aus solchen Gemischen nicht beobachtet und auch nicht zu erwarten ist. Zinkacetat verhält sich auf ähnliche Weise; hier kann übrigens aus der bei Zusatz von Eisenchlorid sogleich eintretenden rothen Färbung der Lösung auf Bildung von Eisenacetat geschlossen werden. — Will man aber in den hier angegebenen Fällen annehmen, dass vier Salze in der Flüssigkeit vorhanden seien, so ist nicht einzusehen, warum eine solche Umsetzung nicht allgemeiner angenommen werden könnte. *)

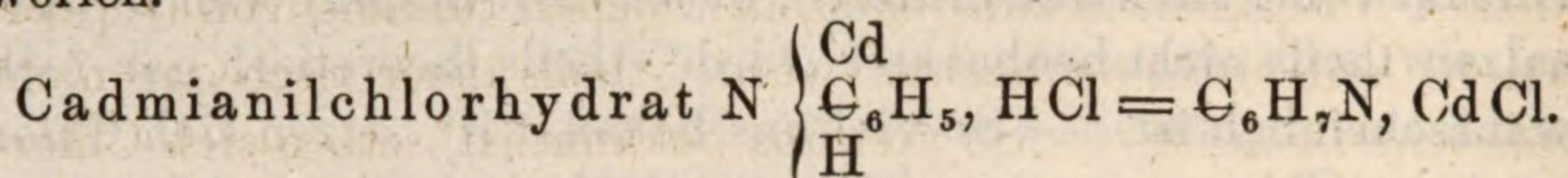
Cadmianil.

Wie unter so vielen anderen Verhältnissen, so zeigen auch hier die Cadmiumsalze ein ganz ähnliches Verhalten wie die Zinksalze. In der Verbindung, welche die Cadmiumsalze mit dem Anilin zu bilden im Stande sind, nehmen wir als Basis das

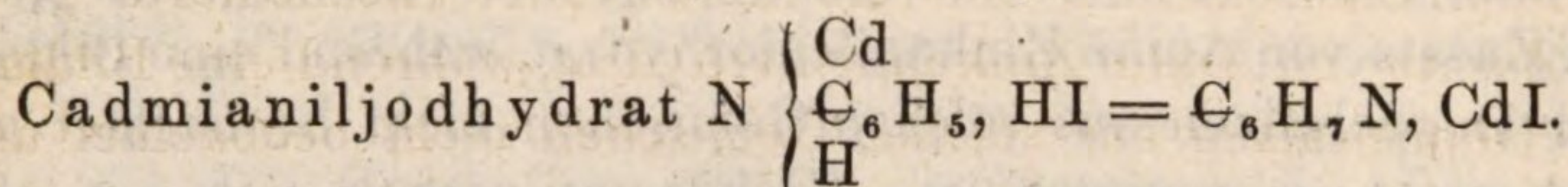
*) Hierher gehört auch folgender Versuch. Eine mit Anilin versetzte Lösung von Manganvitriol verändert sich beim Erwärmen nicht; eine Lösung von Manganchlorür färbt sich alsbald violett und bewirkt Bräunung des Anilins. Ebenso verhält sich aber auch eine mit Chloralkalien versetzte Lösung von Manganvitriol.



an. Die Darstellung der Verbindungen sowohl direkt durch Addition als auch indirekt durch gegenseitige Umsetzung, ferner die physikalischen Eigenschaften und das chemische Verhalten, kommen mit denjenigen der entsprechenden Zinkverbindungen überein, und sie scheinen auch mit denselben isomorph zu sein. Nur die Chlor- und Jod-Verbindung wurde der Analyse unterworfen.



		Berechnet.	Gefunden.
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	93,0	50,4	—
Cd	56,0	30,3	30,5
Cl	35,5	19,3	19,4
	184,5	100,0	

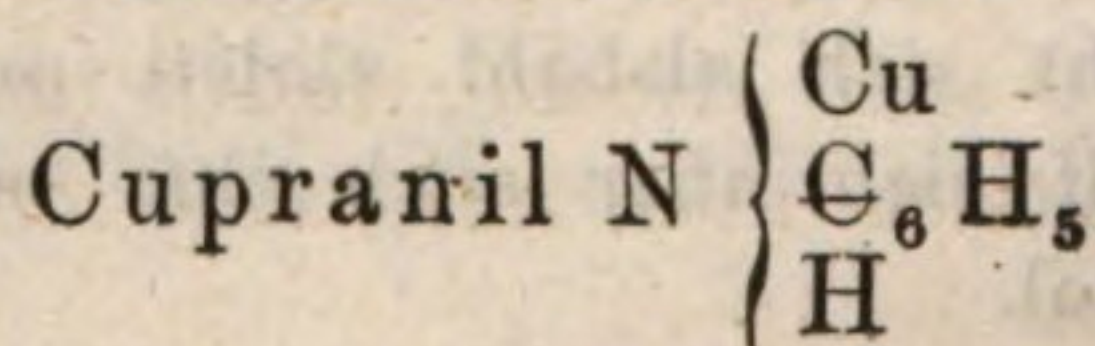


		Berechnet.	Gefunden.
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	93,0	33,7	—
Cd	56,0	20,3	20,3
I	127,0	46,0	—
	276,0	100,0	

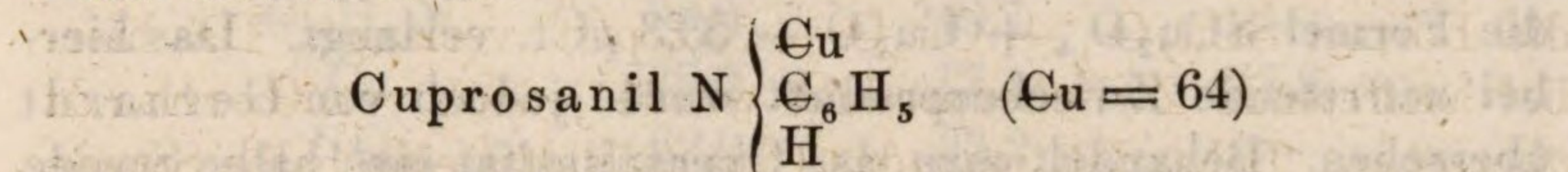
Letztere Verbindung war in $\frac{1}{2}$ “ langen glänzenden Nadeln krystallisirt. Von den entsprechenden Zinkderivaten unterscheiden sich die vorstehenden beiden Verbindungen nur dadurch, dass sie schon bei mässiger Hitze unzersetzt schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren. In geringem Grade scheinen sie auch sublimirbar zu sein.

Cupranil.

Die Verbindungen von Kupfersalzen mit Anilin, welche wir untersucht haben, beziehen sich nur auf die Oxydsalze. In den Verbindungen nehmen wir die Gruppe:

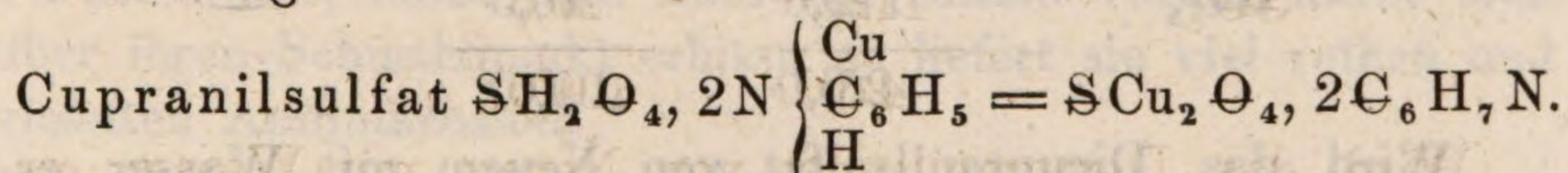


als Basis an. Sollte später die Existenz von dem Kupferoxydul entsprechenden Metallanilen dargethan werden, so wäre die Basis derselben als:



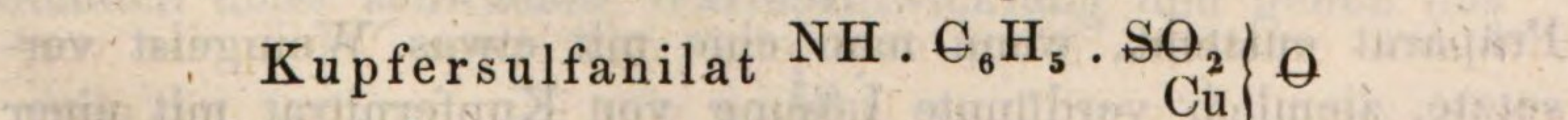
zu bezeichnen. Die Cupranilsalze sind in kaltem Wasser kaum löslich und werden beim Erwärmen damit sehr leicht zersetzt, so dass es uns nicht gelungen ist, gut krystallisirte Cupranilsalze zu erhalten; sie bilden entweder grüne Krystallpulver oder krystallinische Flocken.

Es wurde zuerst von Hofmann bemerkt, dass das Chlorid und das Sulfat des Kupfers mit Anilin grüne Fällungen gäben; die mit Sulfat entstehende hat später Gerhardt genauer untersucht. Letzterer stellt sie dar, indem er eine verdünnte Kupfervitriollösung mit einer Lösung von Anilin in verdünntem Weingeist versetzt; man kann indessen das Anilin direkt tropfenweise unter Umschütteln zusetzen. Der grüne, etwas krystallinische Niederschlag kann nach dem Auspressen ohne Zersetzung bei 100° getrocknet werden; es bleibt dann die wasserfreie Verbindung:



		Berechnet.	Gefunden.	
			Gerhardt.	Schiff.
2C ₆ H ₇ N	186,0	53,8	—	—
2Cu	64,0	18,5	18,5	18,4
SO ₄	96,0	27,7	—	—
	346,0	100,0		

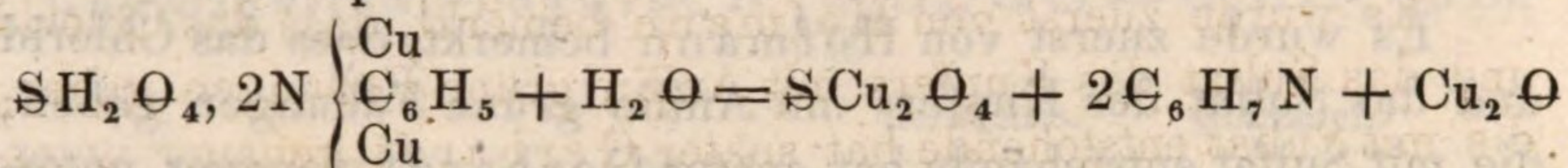
Bei 110—120° wird die Verbindung noch nicht merklich zersetzt. Bei 150—160° gehen ziemliche Mengen von Anilin weg, aber selbst gegen 200° gelang es bei einem quantitativen Versuch nicht gerade die Hälfte des Anilins auszutreiben. Es ist indessen sehr wahrscheinlich, dass sich hierbei neben anderen Produkten nach Gerhardts Angabe



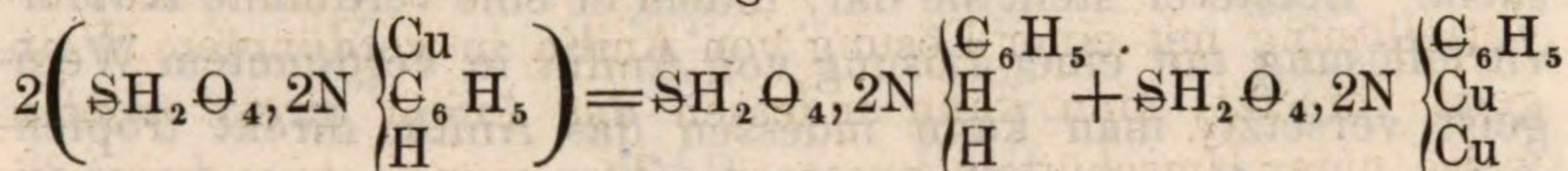
bildet. — Mit Gerhardt ferner übereinstimmend fanden wir, dass das Salz, wenn es etwa 12 Stunden lang mit kochendem

Wasser behandelt worden, ein braunes Pulver zurücklässt, welches zum grössten Theil aus einem basischen Kupfersulfat besteht. Wir fanden in demselben 55,8 pCt. Kupfer, während die Formel $\text{SCu}_2\text{O}_4 + \text{Cu}_2\text{O} - 53,3$ pCt. verlangt. Das hierbei auftretende Zwischenprodukt wurde jedoch von Gerhardt übersehen. Behandelt man das Cupranilsulfat eine halbe Stunde lang mit Wasser von etwa $70-80^\circ$, so nimmt die Flüssigkeit neben sehr wenig Kupfersalz hauptsächlich Anilinsulfat auf, und es bleibt eine dunkelgrüne, nicht mehr krystallinische, flockige Verbindung zurück. Diese ist:

Dicupranilsulfat



entstanden nach der Gleichung:

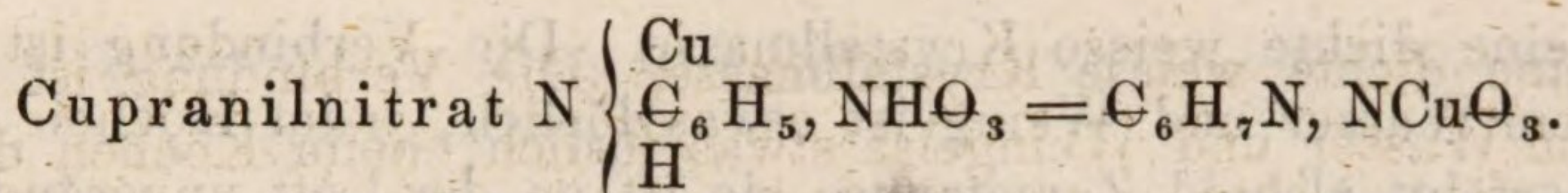


		Berechnet.	Gefunden.
$2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	186,0	43,7	—
4Cu	128,0	30,0	30,1
SO_5	112,0	26,3	—
	426,0	100,0	

Wird das Dicupranilsulfat von Neuem mit Wasser erhitzt, so bleibt zuletzt basisches Kupfersulfat, aber die Flüssigkeit färbt sich tief kermesinroth, indem sich Anilinroth bildet. Auch bei dem Erhitzen des trockenen Cupranilsulfats entsteht rother und violetter Anilinfarbstoff.

Das Cupranilchlorhydrat konnte nicht rein erhalten werden, da es sich sehr schnell unter Schwärzung zersetzt, wie dies bereits Hofmann angegeben hat. Die schwarze Masse scheint eine dem Kupferoxydul entsprechende Verbindung zu enthalten.

Auch der dunkelgrüne krystallinische Niederschlag, den Kupfernitrat mit Anilin erzeugt, schwärzt sich sehr schnell und verwandelt sich in eine harzige Masse. Ein etwas haltbareres Präparat entsteht, wenn man eine mit etwas Weingeist versetzte, ziemlich verdünnte Lösung von Kupfernitrat mit einer weingeistigen Anilininlösung versetzt. Die im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure schnell getrocknete Substanz ist:



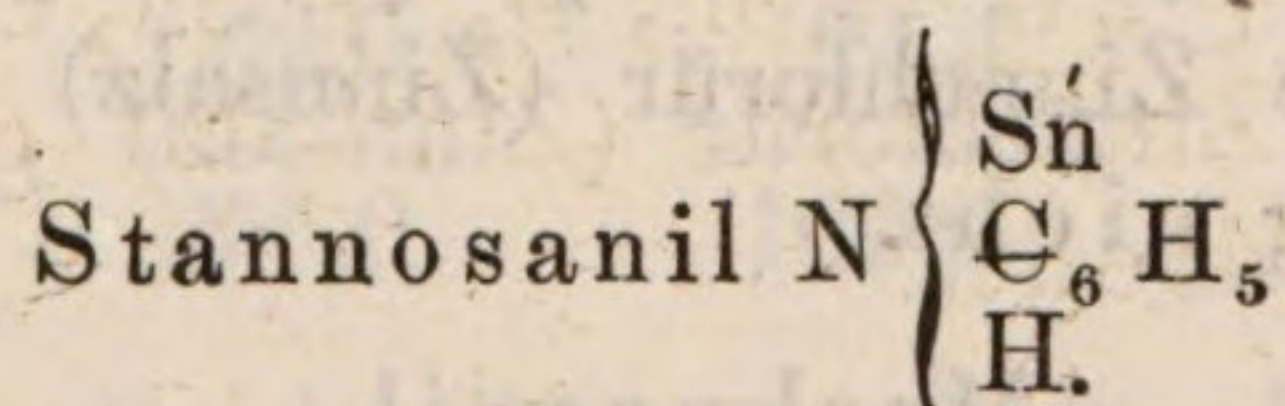
		Berechnet.	Gefunden.
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	93,0	49,7	—
Cu	32,0	17,1	17,3
$\text{N}\Theta_3$	62,0	33,2	—
	187,0	100,0	

Im feuchten Zustande geht aber auch dieses Präparat sehr bald in Zersetzung über. — Wird die Verbindung, mit etwas Anilin befeuchtet, erhitzt, so erhält man alsbald eine schwarze Masse, welche an Weingeist reichliche Mengen rothen Farbstoffs abgiebt, während Kupferoxydulsalz, reducirtes Kupfer, Kupferoxyd und violetter Farbstoff zurückbleibt. Bei der für Gratrix in Salford patentirten Methode der Bereitung des Anilinroths durch Einwirkung von Kupfernitrat auf Anilin, ist das Cupranilnitrat das sich zuerst bildende Mittelglied.

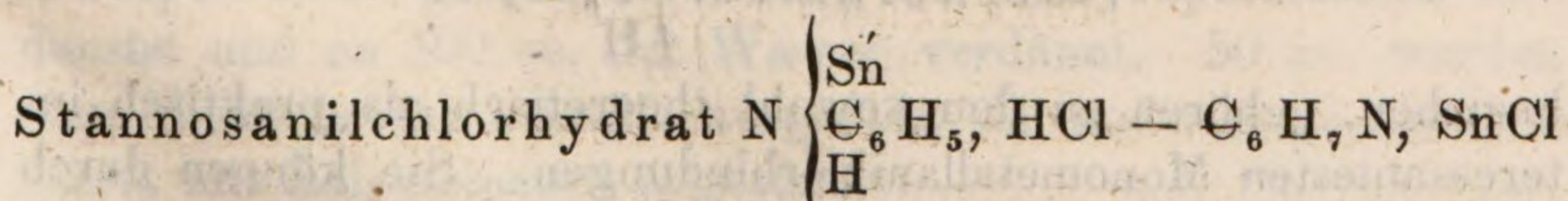
Eine schwarze harzige Masse, wie sie durch Zersetzung der Cupranilsalze entsteht, erhält man auch, wenn man Lösungen von Kupfersalzen unter Zusatz von salzsaurem Anilin erhitzt. Kochender Weingeist nimmt aus derselben nur einen braunen Farbstoff auf; hatte man aber die Masse vorher kurze Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so liefert sie viel rothen und violetten Anilinfarbstoff.

Stannosanil.

Das Zinn bildet zwei Metallanile. Für $\text{Sn} = 58$ gehören die dem Zinnoxidul entsprechenden Verbindungen zu den Monometallanilen. Die darin anzunehmende Basis bezeichnen wir als:



Wir haben nur die Chlorverbindung untersucht, welche man durch direkte Addition erhält. Gleiche Aequivalente Anilin und wasserfreien Zinnchlorürs verbinden sich im Laufe einiger Stunden unter schwacher Wärmeentwicklung und geben das

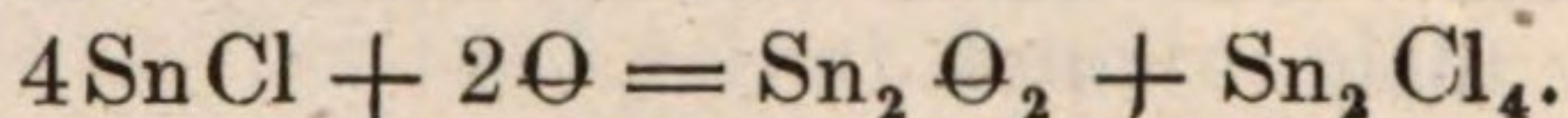


als eine dichte weisse Krystallmasse. Die Verbindung ist in kaltem Wasser und Weingeist etwas löslich, beim Kochen damit erfolgt alsbald Zersetzung; sie ist an der Luft unveränderlich und kann selbst geschmolzen werden, ohne Zersetzung zu erleiden oder sich zu färben. Beim Erkalten erhält man garbenförmig gruppirte feine Nadeln. Hatte man zur Darstellung einen geringen Ueberschuss an Anilin genommen, so dass dann die Masse leichter schmilzt und beim Erkalten besser krystallisiert, so kann jener Ueberschuss nach dem Erstarren leicht abgepresst und durch Abdunsten über Schwefelsäure nahezu vollständig entfernt werden. Eine nach dieser Methode dargestellte völlig weisse Verbindung wurde analysirt:

		Berechnet.	Gefunden.
C ₆ H ₇ N	93,0	49,9	—
Sn	58,0	31,1	31,5
Cl	35,5	19,0	—
	186,5	100,0	

Das Zinn war als Zinnsulfür ausgefällt und gewogen worden; die genauere Methode der direkten Ueberführung in Zinnoxid ist nicht wohl anwendbar, weil das Anilin bei dem Oxydationsprozesse viele störende Nebenprodukte liefert.

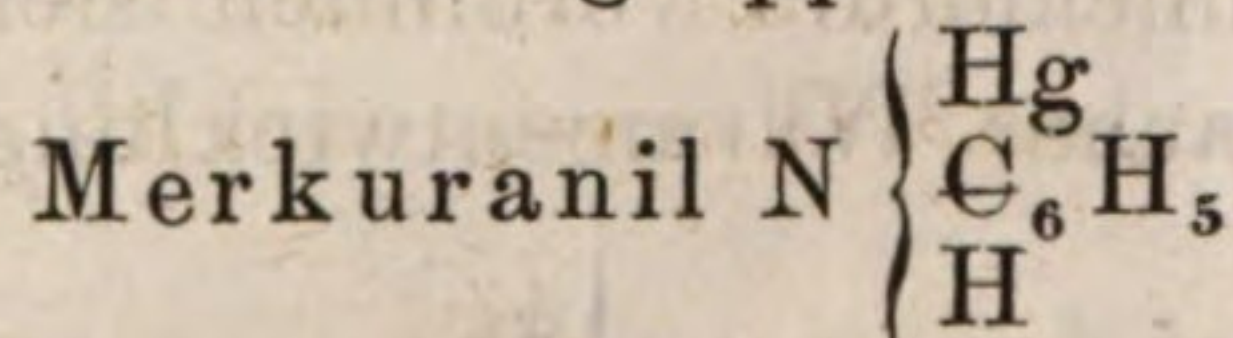
Wird das Chlorhydrat über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so fängt es bald an, sich zu färben, und Alkohol zieht dann Anilinroth aus. Die Menge desselben ist indessen so gering, dass seine Bildung wohl auf Rechnung einer kleinen Menge Zinnchlorids gesetzt werden darf, welche durch Schmelzen des Chlorürs an der Luft auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs entsteht:



Das gewässerte Zinnchlorür (Zinnsalz) giebt mit Anilin die Chlorverbindung nicht.

Merkuranil.

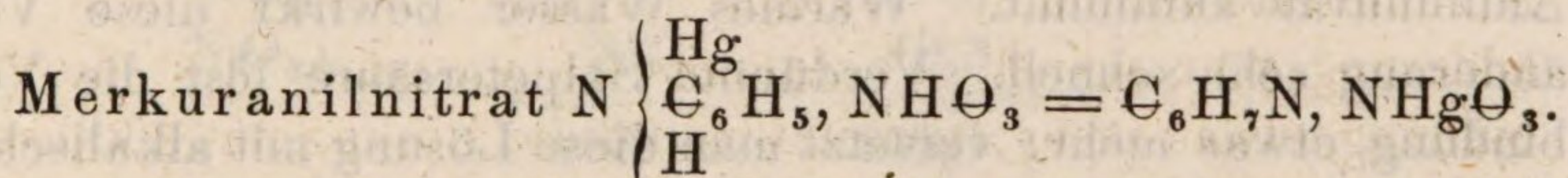
Die den Quecksilberoxydsalzen entsprechenden Metellanile, welche wir auf die Ammoniakgruppe



beziehen, gehören zu den sowohl theoretisch als praktisch interessantesten Monometallanilverbindungen. Sie können durch

doppelte Umsetzung eben so leicht gewonnen werden, wie durch direkte Zusammensetzung.

Versetzt man eine neutrale Lösung von Quecksilberniträt, etwa die von Liebig zur Harnstofftitrirung empfohlene, tropfenweise mit Anilin und vertheilt die zugesetzte Menge jedesmal durch starkes Schütteln, so scheidet sich ein weisses Krystallpulver aus, welches, wenn es noch feucht bei mittlerer Temperatur mit verdünnter Salpetersäure digerirt wird, eine deutlich krystallinische Beschaffenheit erlangt. Wendet man gleich von vornherein eine mit wenig Salpetersäure versetzte Lösung von Quecksilberniträt an, so erhält man auf Zusatz von Anilin kleine glänzende Blättchen; dieselben sind besonders schön, wenn man einer mit Salpetersäure angesäuerten nicht zu concentrirten Lösung von Anilinniträt tropfenweise neutrale Quecksilbernitratlösung zusetzt. Die je nach der Bereitungsweise verschieden aussehenden Präparate haben sämmtlich dieselbe Zusammensetzung, sie sind



Ein Doppelsalz der Niträte von Quecksilber und Anilin entsteht in den sauren Lösungen nicht. — Zahlreiche, mit den verschiedenen Präparaten ausgeführte Quecksilberbestimmungen, bei welchen das Metall als Schwefelmetall ausgefällt und gewogen wurde, gaben ziemlich nahe übereinstimmende Resultate:

		Berechnet.	Gefunden zwischen
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	93,0	36,5	
Hg	100,0	39,2	39,1—39,2.
$\text{N}\Theta_3$	62,0	24,3	
	<u>255,0</u>	<u>100,0</u>	

Zur Controlle für die Analysen und für die Identität der aus saurer und neutraler Lösung erhaltenen Verbindung wurde eine synthetische Doppelbestimmung ausgeführt. Genau 2 gr. Quecksilber wurden in einem schief liegenden langhalsigen Kölbchen in Salpetersäure gelöst, die Lösung bis zur Syrupconsistenz verdunstet und zu 100 cc. mit Wasser verdünnt. 50 cc. wurden ohne Weiteres durch Anilin ausgefällt, die anderen 50 cc. aber zuerst mit Salpetersäure angesäuert:

Die erste Portion ergab 2,538 gr. = 253,8 pCt.
„ zweite „ „ 2,529 „ = 252,9 „
Merkuranilnitrat; die Berechnung verlangt 255,0 pCt.

Der Umstand, dass Wasser die Verbindung allmählig zersetzt und man daher nur sehr wenig auswaschen darf, bewirkt eine geringe Verschiedenheit in dem Verhalten der aus saurer oder aus neutraler Lösung erhaltenen Verbindung. Selbst nach dem Auspressen zwischen Löschpapier und Trocknen über Schwefelsäure hängt noch eine geringe Spur entweder von Salpetersäure oder von Anilin hartnäckig an. Erstere bewirkt nach einiger Zeit eine oberflächliche Bläuung und Bildung einer Spur von Phenol (Phenylsäure) durch Desamidirung; letzteres (das Anilin) veranlasst nach wenigen Tagen eine schwache Gelbfärbung des Präparats. Sonst aber erleidet es an der Luft keinerlei Veränderung.

Das Merkuranyl nitrat ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich; längere Digestion bewirkt Zersetzung, indem das Wasser Anilinnitrat aufnimmt. Warmes Wasser bewirkt diese Veränderung sehr schnell. Verdünnte Salpetersäure löst die Verbindung etwas mehr; versetzt man diese Lösung mit alkalischen Haloidsalzen, so kann der Merkuranylcomplex durch doppelte Umsetzung in andere Verbindungen übergeführt werden. Verdünnte Säuren bewirken bei gewöhnlicher Temperatur und im Verlauf einiger Stunden keine wesentliche Veränderung; concentrirte veranlassen eine alsbald beginnende und langsam fortschreitende Desamidirung, am Phenolgeruch leicht erkennbar. In der Wärme geht diese Zersetzung rasch vor sich und das Quecksilber wird dabei theilweise desoxydirt, so dass dann Kali kein reines Oxyd mehr abscheidet; neben Phenol und seinen Zersetzungsprodukten scheiden sich auch noch verschiedene von der Umsetzung des Anilins herrührende Farbstoffe aus. Diese Verhältnisse treten den Quecksilberbestimmungen sehr hinderlich in den Weg, indem man dadurch genöthigt wird, beständig mit ziemlich stark alkalischen Lösungen zu arbeiten (siehe unten).

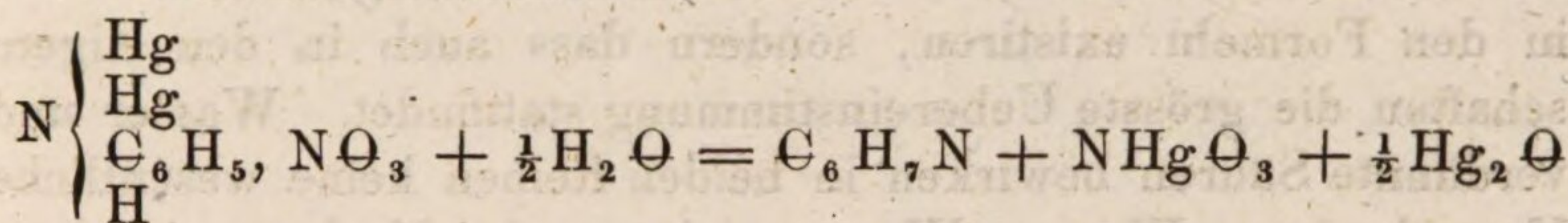
Polymerkuranyl.

Wir haben bereits früher angegeben, in welcher Weise das Merkuranyl nitrat durch Wasser verändert wird; wir haben nun noch die bei fortgesetzter Einwirkung des Wassers ent-

stehenden Verbindungen zu besprechen. Etwa 20 gr. aus neutralen Lösungen abgeschiedenen Salzes wurden eine Stunde lang der Einwirkung siedenden Wassers ausgesetzt. Letzteres färbt sich dabei röthlich und hinterlässt beim Eindampfen Anilinnitrat mit nur wenig Quecksilbersalz verunreinigt.

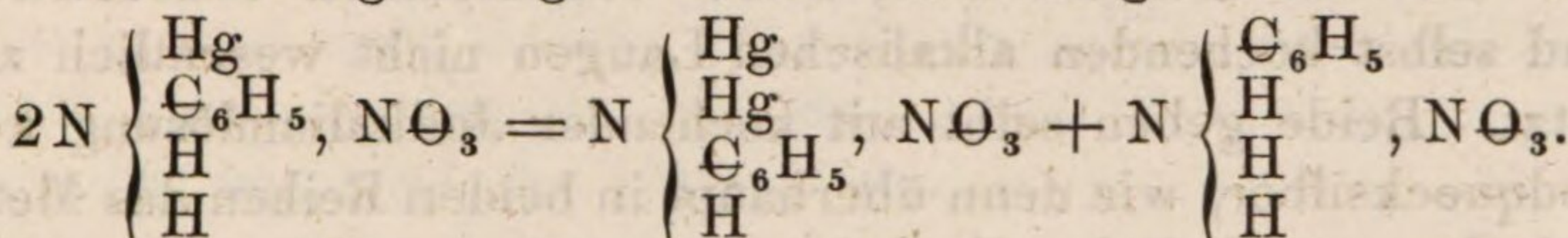
Das Merkur-anil-nitrat erleidet hierbei eine wesentliche Veränderung; es verwandelt sich in ein sehr dichtes weisses krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser unlöslich ist und von Säuren nicht so leicht zersetzt wird, wie das ursprüngliche Salz. Wir betrachten diese Verbindung als:

Bimerkur-anil-nitrat



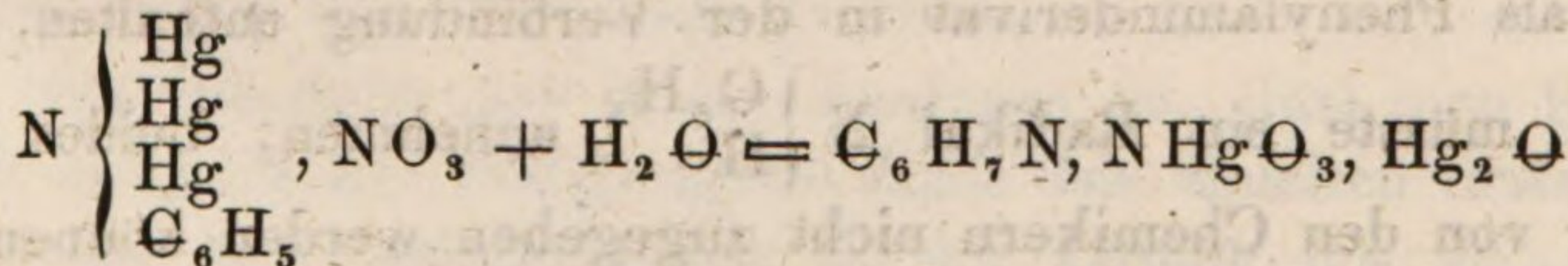
		Berechnet.	Gefunden.
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	93,0	25,6	—
2Hg	200,0	55,1	55,3
$\text{NO}_{3\frac{1}{2}}$	70,0	19,3	—
	363,0	100,0	

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:



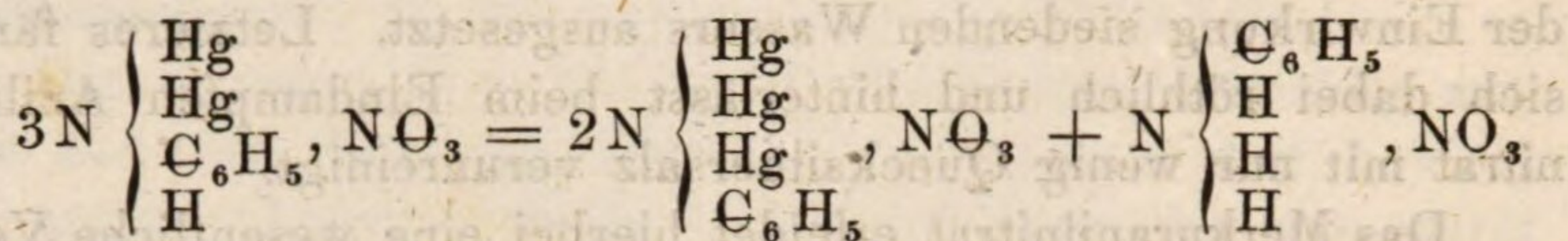
Suspendirt man die eben beschriebene Verbindung in eine grössere Wassermenge, welche einige Tage lang im Sieden erhalten wird, so nimmt das Wasser von Neuem unter Röthung Anilinnitrat auf, und man erhält ein schmutzigweisses, sandiges, sehr schweres Pulver, welches in seinem Verhalten dem vorigen sehr ähnlich ist. Wir haben in demselben das

Trimerkur-anil-nitrat



		Berechnet.	Gefunden.
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	93,0	19,8	—
3Hg	300,0	63,7	64,1
NO_4	78,0	16,5	—
	471,0	100,0	

Die Entstehung aus dem Bimerkuranilnitrat erfolgt nach der Gleichung:



Man wird ohne Zweifel bereits darauf aufmerksam geworden sein, dass die im Vorhergehenden beschriebenen Merkur-anilnitratre in ihren Formeln den Nitraten der verschiedenen Merkuramine vollkommen entsprechen; es ist aber noch ganz besonders hervorzuheben, dass diese Beziehungen nicht bloss in den Formeln existiren, sondern dass auch in den Eigenschaften die grösste Uebereinstimmung stattfindet. Wasser und verdünnte Säuren bewirken in beiden Reihen keine wesentliche Veränderung. Warmes Wasser zieht aus den Merkuraminsalzen Ammoniumnitrat und entsprechend aus den Merkur-anilsalzen Anilinnitrat aus.

Die Verbindungen beider Reihen werden durch fixe Alkalien in der Kälte gelb gefärbt, ohne dass eine tiefer gehende Veränderung stattfindet. Auch die Merkanilnitratre werden, wie die Merkuraminnitratre, selbst von ziemlich concentrirten und selbst kochenden alkalischen Laugen nicht wesentlich zersetzt. Beide geben selbst mit kochender Jodkaliumlösung kein Jodquecksilber, wie denn überhaupt in beiden Reihen das Metall sich den gewöhnlichen Reaktionen entzieht. — Die grosse Analogie, welche hier nachweisbar ist, hat ein gewisses Interesse für die Formulirung der Merkuraminverbindungen. Ausser der Ammoniumtheorie hat bekanntlich Kane es versucht, diese Salze unter Annahme eines Radikales Amid NH_2 zu formuliren. Wollte man dies auch für die Merkuranile vornehmen, so müsste man weiter die Annahme machen, das Phenylradikal sei als Phenylaminderivat in der Verbindung enthalten, oder man müsste ein Radikal $\text{N } \left\{ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\}$ annehmen; beides wird aber von den Chemikern nicht zugegeben werden können. In diesem Falle kann aber auch bei der Analogie mit den Merkuraminen für diese Letzteren die Kane'sche Amidtheorie nicht tolerirt werden.

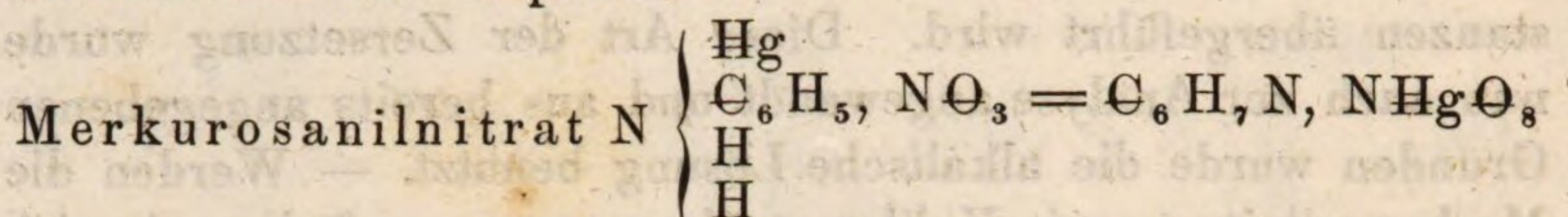
Ebenso wie die Merkuramine sind auch die Merkuranile nur durch Schwefelwasserstoff mit Leichtigkeit zu zersetzen,

und es ist dies zugleich die einzige Methode zur Abscheidung des Quecksilbers, bei welcher das Anilin nicht in färbende Substanzen übergeführt wird. Diese Art der Zersetzung wurde nun auch zur Analyse angewandt und aus bereits angegebenen Gründen wurde die alkalische Lösung benutzt. — Werden die Merkuranilnitate mit Kalilauge übergossen, so färben sie sich tief gelb; erwärmt man die Flüssigkeit, so wird die Färbung heller, die Verbindung bläht sich schwammig auf und giebt eine fast farblose Lösung. Aus dieser Lösung wurde das Schwefelquecksilber gefällt. So wie man zu diesem Zwecke Schwefelwasserstoff einleitet, fallen weisse Flocken eines sog. schwefelbasischen Salzes nieder, welche sich aber sehr bald wieder auflösen. Erst nach längerer Zeit erscheint der weisse Niederschlag von Neuem, verschwindet nun nicht mehr und verwandelt sich allmählig in schwarzes Schwefelquecksilber. Die Erklärung des Vorgangs ist ohne Zweifel die folgende: Schwefelquecksilber ist in Kalilauge unlöslich, löst sich aber in Schwefelkalium zu Kaliumquecksilbersulfuret $\left. \begin{matrix} K \\ Hg \end{matrix} \right\} S$, aus dessen Lösung Schwefelwasserstoff unter Bildung von Kaliumsulfhydrat Schwefelquecksilber abscheidet. Es muss also zuerst das in Kali nicht lösliche Schwefelquecksilber herausfallen, sobald aber eine hinreichende Menge von Schwefelkalium entstanden ist, wird die Fällung wieder verschwinden. Es entsteht nun so lange kein Niederschlag, bis sämtliches Kali mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, dann erscheint wieder schwefelbasisches Salz, und dessen Umwandlung in Schwefelquecksilber nimmt den gewöhnlichen Verlauf. — In der That, hatte man zur Controlle der Lösung von vornherein Schwefelkalium zugesetzt, so erfolgte durch Schwefelwasserstoff erst nach längerer Zeit eine Fällung und diese konnte man wieder verschwinden lassen, sowie man Kalilauge zusetzte.

Das Missliche bei diesen Analysen ist, dass man längere Zeit lediglich zur Sättigung des Kalis Gas einleiten muss, dass sich das Schwefelquecksilber in der Lösung des alkalischen Schwefelmetalls nur langsam absetzt und dass die Flüssigkeit träge filtrirt. Die Ausscheidung findet indessen vollständig statt und man hat nicht, wie bei saueren Lösungen, zu fürchten, dass dem Schwefelmetall Schwefel beigemengt sei.

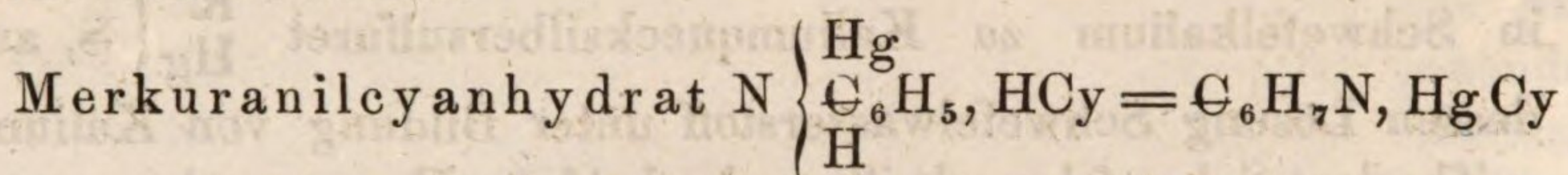
Auch das Quecksilberoxydünitrat bildet mit Anilin eine

flockigkrystallinische Verbindung, die wahrscheinlich das dem Merkuranyl-nitrat entsprechende:



ist ($\text{Hg} = 200$). Dieselbe zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei $30-40^\circ$ sehr rasch, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber.

Werden die Merkuranyl-nitrate — und einige andere Merkuranylsalze — im trockenen Zustande kurze Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt, so tritt alsbald eine tiefergehende Veränderung ein. Das Salz röthet sich, die Masse wird teigig und besteht nun aus einem Gemenge von 7 oder 8 verschiedenen Verbindungen. Unsere Untersuchungen bezüglich des theoretischen Theils dieser für die chemische Industrie so wichtig gewordenen Umwandlung verweisen wir in einen besonderen Abschnitt.



wird am besten durch direkte Addition dargestellt. Versetzt man eine mässig concentrirte warme Lösung von Cyanquecksilber mit Anilin, so löst sich dasselbe, und beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in prachtvollen starkglänzenden platten Nadeln, ganz vom Ansehen der Benzoesäure.

		Berechnet.	Gefunden.
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	93,0	42,5	—
Hg	100,0	45,6	45,8
Cy	26,0	11,9	—
	219,0	100,0	

Das Salz wird weder von kaustischen Alkalien, noch von Jodkalium, noch von Chlorkalium bei Gegenwart von Ammoniak angegriffen. Es schmilzt schon bei $60-70^\circ$ und sammelt sich unter seiner gesättigten Lösung als ein gelbes, beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel an. Schon bei etwa 80° tritt Zersetzung in Anilin und Cyanquecksilber ein. Erhitzt man das trockene Salz in geschlossener Röhre im Wasserbade, so kann man bei etwa 80° die Trennung sehr gut beobachten.

Da ein Aequivalent Anilin bei dieser Temperatur nicht im

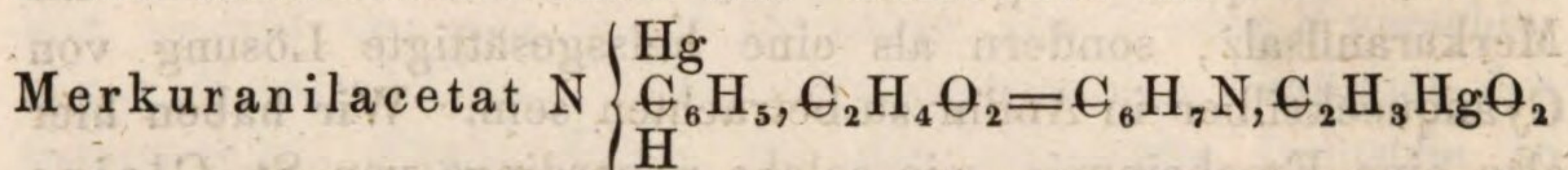
Stande ist, ein Aequivalent Cyanquecksilber aufzulösen, so scheidet sich ein Theil des Letzteren in Krystallen ab, während die darüber stehende flüssige Schicht eine Lösung des übrigen Salzes in der Gesamtmenge des Anilins darstellt. Dreht man die zugeschmolzene Röhre, nachdem sich die beiden Schichten gebildet, vorsichtig um, so sammelt sich die flüssige Schicht im anderen Ende, erstarrt ziemlich rasch und nach dem Auseinanderschneiden kann man beide Schichten getrennt untersuchen. Es ergiebt sich, dass das in der flüssigen Schicht aufgelöste Cyanquecksilber beim Erstarren sich als Merkur-anilsalz ausscheidet, während die dasselbe durchfeuchtende Flüssigkeit reines Anilin ist. Hiernach würde also die in höherer Temperatur geschmolzene Substanz nicht mehr als Merkur-anilsalz, sondern als eine heissgesättigte Lösung von Cyanquecksilber in Anilin zu betrachten sein. Wir haben hier also eine Erscheinung, wie solche neuerdings von St. Claire Deville als Dissociationsphänomene bezeichnet wurden, welche sich aber mit dem gleichen Präparat und innerhalb enger Temperaturgrenzen beliebig oft durch alle ihre Phasen verfolgen lässt.

Eine auf ähnliche Weise zu erklärende interessante Erscheinung bietet die Lösung des Salzes dar. Es ist wenig in kaltem, in ziemlicher Menge dagegen in heissem Wasser löslich. Beim Erkalten der heissen Lösung erfolgt zuerst eine zunehmende milchige Trübung; plötzlich aber verschwindet dieselbe und die Flüssigkeit ist mit Nadeln des Merkur-anilsalzes erfüllt. Diese Erscheinung erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, dass nach dem oben Erwähnten in der heiss gesättigten Lösung Anilin und Cyanquecksilber im unverbundenen Zustande anzunehmen sind. Erkalte die Flüssigkeit, so scheidet sich bei einer Temperatur, bei welcher die Verbindung noch nicht bestehen kann, das weniger lösliche Anilin ab und bewirkt die milchige Trübung. Bei weiterem Erkalten wird auch das Cyanquecksilber unlöslich, im Momente der Abscheidung verbindet sich dieses aber mit dem feinertheilten Anilin, die Trübung verschwindet und es erscheinen die Nadeln von Merkur-anilcyanhydrat. Man hat innerhalb enger Temperaturgrenzen einen sehr leicht zu demonstrierenden Fall von Trennung und Wiedervereinigung, wie man solche bei dampfförmigen Körpern für viel höhere Temperaturen anzunehmen geneigt ist. — Wird

die Verbindung bei höherer Temperatur einer raschen Zersetzung unterworfen, so bildet sich etwas Cyananilin, wohl aber nur in Folge einer sekundären Reaktion.

Das Merkuranylcyanhydrat kann auch durch doppelte Umsetzung des Nitrats oder Acetats mit Cyankalium erhalten werden, aber die Methode ist nicht empfehlenswerth, weil das meist stark alkalisch reagirende Cyankalium noch andere Verbindungen entstehen lässt.

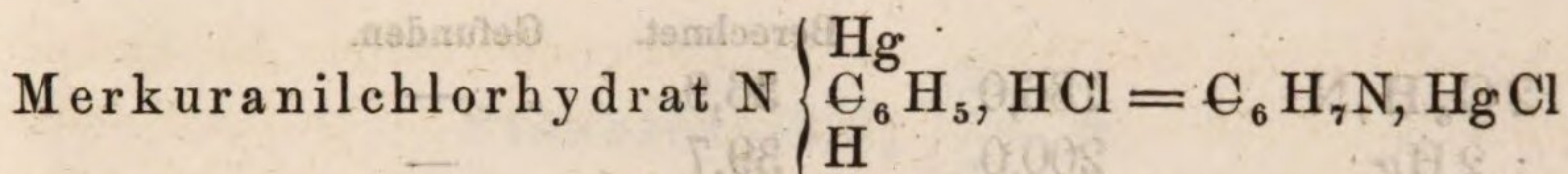
Eine ziemlich concentrirte Lösung von Quecksilberacetat löst Anilin mit Leichtigkeit auf und bildet damit eine klare gelbe Lösung; nach wenigen Augenblicken scheiden sich indessen kugelige Aggregate oder rosettenförmige Gruppen glänzender feiner Nadeln rasch aus. Diese sind das



		Berechnet.	Gefunden.
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	93,0	36,9	—
Hg	100,0	39,7	40,1
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	59,0	23,4	—
	252,0	100,0	

Bei Anwendung weniger reinen Anilins scheidet sich das Salz zuweilen als schweres Oel ab, welches selbst nach mehreren Tagen nicht erstarrt. Das Salz ist sehr löslich und die Lösung bleibt nach dem Erkalten öfters lange übersättigt. Die grosse Löslichkeit macht das Salz insofern zu einer wichtigen Verbindung, als man durch doppelte Umsetzung fast alle anderen Merkuranylderivate mittelst desselben darstellen kann. Da viele Merkuranylsalze von verdünnten Säuren nicht angegriffen werden, so können meist diese Letzteren im freien Zustande zur Zersetzung des Acetats angewandt werden; am besten nimmt man jedoch Alkalisalze. Hierbei erweist sich die Merkuranylgruppe von Neuem als ein mutatis mutandis dem Ammoniak vergleichbarer und wie dieses der doppelten Umsetzung fähiger Complex.

Dass die Lösung des Quecksilberchlorids durch Anilin gefällt wird, hat zuerst Zinin beobachtet. Eine Verbindung gleicher Aequivalente beider Substanzen wurde von Gerhardt erhalten, als er weingeistige Sublimatlösung mit überschüssiger weingeistiger Anilininlösung behandelte. Wir sprechen diese Verbindung als:



an; nach unseren Beobachtungen lässt sie sich eben so leicht mittelst der wässrigen Lösung darstellen. Obwohl dieser Weg der förderlichste ist, so haben wir doch ein durch doppelte Umsetzung des Acetats mit Chlornatrium gewonnenes Präparat zur vergleichenden Analyse benutzt.

		Berechnet.	Gefunden.
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	93,0	40,7	—
Hg	100,0	43,8	43,7
Cl	35,5	15,5	—
	228,5	100,0	

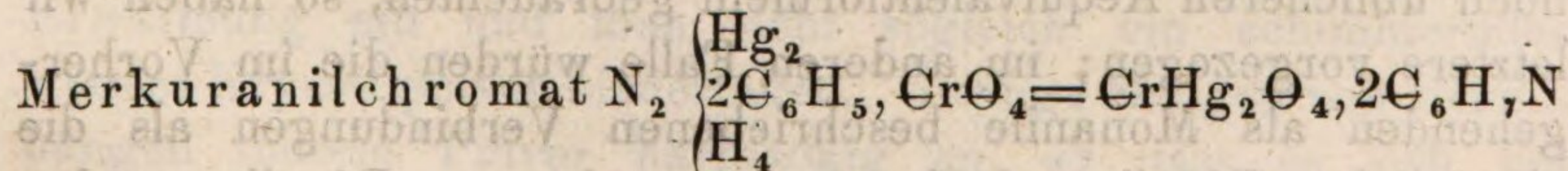
Das Chlorhydrat bildet glänzende Blättchen oder, aus heisser Lösung krystallisirend, kleine Nadeln; bei höherer Temperatur zersetzt es sich sehr leicht unter Bildung von Anilinroth. Durch längere Einwirkung heissen Wassers scheinen Polymerkuranilverbindungen zu entstehen.

Wegen der geringen Löslichkeit des Brom- und Jodquecksilbers lassen sich von den entsprechenden Anilen das Bromderivat nur schwierig, das Jodderivat im reinen Zustande gar nicht, durch direkte Vereinigung erhalten. Sehr leicht erhält man sie aus dem Acetat durch doppelte Umsetzung mit Brom- und Jodkalium.

Merkuranilbromhydrat ist wie das Chlorhydrat weiss, in heissem Wasser ziemlich löslich und beim Erkalten sich daraus in feinen Nadeln abscheidend.

Merkuraniljodhydrat ist gelblich und selbst in heissem Wasser kaum löslich; es verwandelt sich unter demselben in eine harzige Masse, welche Krystalle von Jodquecksilber einschliesst.

Mit Kaliumchromat giebt das Acetat das



als ein chromgelbes flockiges Salz, welches sich, unter der Flüssigkeit erwärmt, ockergelb färbt. Beim Erhitzen verzischt es und hinterlässt Chromoxyd.

		Berechnet.	Gefunden.
$2C_6H_7N$	186,0	36,9	—
$2Hg$	200,0	39,7	—
CrO_4	118,0	23,4	23,2 (15,3 Oxyd).
	<u>504,0</u>	<u>100,0</u>	

Von den vielen mittelst des Acetats durch doppelte Umsetzung zu gewinnenden Merkuranylverbindungen habe ich nur die wenigsten genauer untersucht. Ich begnüge mich damit, im Folgenden eine Anzahl von Reaktionen anzugeben und komme auf einzelne Salze vielleicht bei späteren Untersuchungen zurück. Von ungefärbten Säuren und deren Alkalisalzen habe ich eine ganze Reihe bezüglich ihres Verhaltens geprüft: Schwefelsäure, die Phosphorsäuren, Weinsäure, Traubensäure, Citronsäure, Benzoessäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure etc. etc.; alle bewirken flockigkrystallinische weisse Niederschläge, welche meist in kaltem Wasser kaum, in heissem nur in sehr geringer Menge löslich sind. Einzelne färben sich unter warmem Wasser gelblich und scheinen sich in Polymerkuranilsalze umzuwandeln.

Ueber die Umsetzung des Acetats mit gefärbten Alkalisalzen mögen noch die folgenden Angaben eine Stelle finden:

Ferrocyan: Weiss, in der Flüssigkeit erwärmt, hellblau.

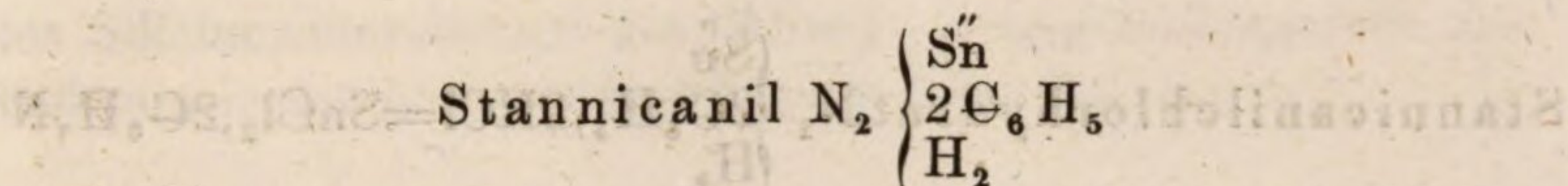
Ferricyan: Pfirsichblüthfarben, sich aber sogleich schon in der Kälte bräunlich und dunkelgrün färbend; in der Wärme schmutzigblau.

Nitroprussid: Gelblichweiss, in der Wärme gelb.

Pikrinsäure: Canariengelb, beim Erhitzen unter Wasser zu orangefarbenen Tropfen schmelzend, welche beim Erkalten erstarren.

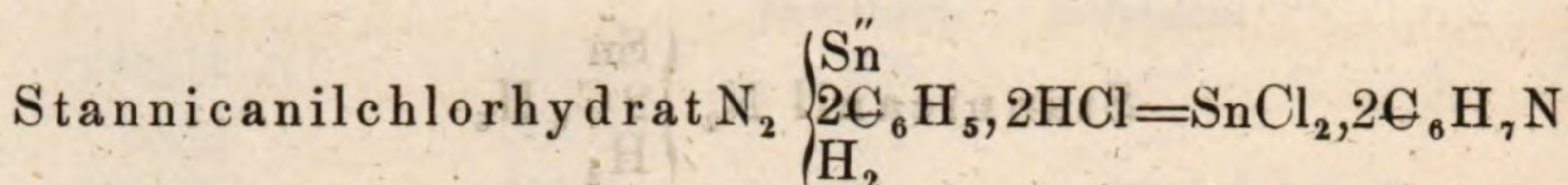
B. Dimetallanilverbindungen.

Da es, unserer Meinung nach, eine klarere Auffassung der hier zu besprechenden Verhältnisse nicht ermöglichen würde, wenn wir für die Metalle die Molekularformeln statt der jetzt noch üblicheren Aequivalentformeln gebrauchten, so haben wir letztere vorgezogen; im anderen Falle würden die im Vorhergehenden als Monanile beschriebenen Verbindungen als die eigentlichen Dianile aufzufassen sein und unsere Dianile würden zu Tetranilen. Wir haben aus dieser Reihe nur eine einzige, aber sehr wichtige Verbindung genauer untersucht, nämlich die von dem ditypen Radikal



abzuleitende Zinnverbindung. Mischt man gleiche Aequivalente Anilins und wasserfreien Zinnchlorids, so tritt eine so starke Wärmeentwicklung ein, dass man die Vereinigung unter Zuziehung einer Kältemischung vornehmen muss; aber selbst dann zeigen sich namentlich beim Arbeiten mit kleineren Mengen Schwierigkeiten, insofern als sich an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten eine trennende Schicht bildet, die man öfters zu durchbohren hat. Versucht man etwa diese Schicht durch einen ringförmig gebogenen heissen Draht zu schmelzen, so tritt dann oft eine plötzliche heftige Einwirkung hervor, so dass das Ganze explosionsartig umhergeschleudert wird. Mit einiger Geduld und unter Anwendung eines kleinen Ueberschusses an Anilin gelingt es indessen meist den Versuch zu Ende zu führen; am besten nimmt man weite Reagenzgläser, da man, um die Masse zu gewinnen, das Gefäss zerschlagen und stückweise ablösen muss. Man erhält nach diesem Verfahren eine kaum gefärbte, strahligkrystallinische Masse, welche sich an der Luft nicht verändert. Wir waren so glücklich, noch eine andere minder unangenehme Darstellungsmethode von allgemeinerer Anwendbarkeit aufzufinden, welche indessen ein weniger schön aussehendes Produkt liefert.

Es ist den Chemikern bekannt, dass die Chloride und Bromide des Zinns, Arsens und Antimons sehr energisch wirkende Substanzen sind und andererseits weiss man, dass das Benzin ein sehr leicht angreifbarer Körper ist; wir machten jedoch die merkwürdige und theoretisch gar nicht zu erwartende Beobachtung, dass jene Chlor- und Brom-Verbindungen sich in reinem Benzin auflösen, ohne dass eine Substitution oder auch nur eine Färbung stattfindet. — Fügt man Anilin tropfenweise zu einer Lösung von Zinnchlorid in Benzin, so tritt mässige Erwärmung ein und man sieht sogleich ein schimmerndes weisses Krystallpulver niederfallen. Geringe Mengen von Benzin hängen diesem Pulver hartnäckig an, so dass es sich bei scharfem Trocknen etwas gelb färbt. Das Benzin hält nur wenig gelöst. Die nach beiden Methoden erhaltenen Verbindungen sind



		Berechnet.	Gefunden.
2 C ₆ H ₇ N	186,0	59,0	—
Sn	58,0	18,4	I. 18,7 II. 18,6
2 Cl	71,0	22,6	—
	<u>315,0</u>	<u>100,0</u>	

Die Analyse II bezieht sich auf ein mittelst Benzin dargestelltes Präparat.

Die Verbindung wird durch kaltes Wasser nur langsam zersetzt; kochendes Wasser bewirkt sogleich eine Abscheidung von Zinnoxidhydrat, während die Lösung salzsaures Anilin enthält. An der Luft zieht die Verbindung kein Wasser an, ist überhaupt an derselben unveränderlich und kann in sehr kleinen Mengen sogar ohne Veränderung bei Luftzutritt geschmolzen werden. Die Schmelze erstarrt zu einer kaum gelblich gefärbten Krystallmasse, deren Lösung in Salzsäure keine Reaktion auf Zinnoxidul giebt. Es konnte nur eine Flüssigkeit gefunden werden, welche das Salz ohne Veränderung auflöst, nämlich das Anilin selbst. Die gesättigte Lösung hinterlässt beim Verdunsten kleine glänzende Nadeln. — Schmilzt man irgend grössere Mengen, bei welchen die Temperatur nicht mehr durch die ganze Masse gleichförmig erhalten werden kann, so tritt alsbald Färbung und eine tiefer gehende Veränderung ein. Es hat diese Umwandlung insofern grosse technische Wichtigkeit erlangt, als bei der Darstellung des Fuchsins durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Anilin, welche Methode zuerst von der Fabrik Renard Franc & Co. in Lyon im Grossen ausgebeutet wurde, immer in erster Reaktion Stannicanilchlorhydrat entsteht.

Ueber andere Dianilderivate liegen uns bis jetzt keine Versuche vor. Wir zweifeln nicht, dass Titanchlorid sich ebenfalls mit zwei Aequivalenten Anilin verbindet, ob sich aber die Verbindung bei höherer Temperatur analog der Zinnverbindung zersetzt, lässt sich nicht voraussehen; möglich wäre es aber, dass auf diesem Wege das schon so lange gesuchte Titanchlorür erhalten würde. Ueber dieses Verhalten, sowie über dasjenige

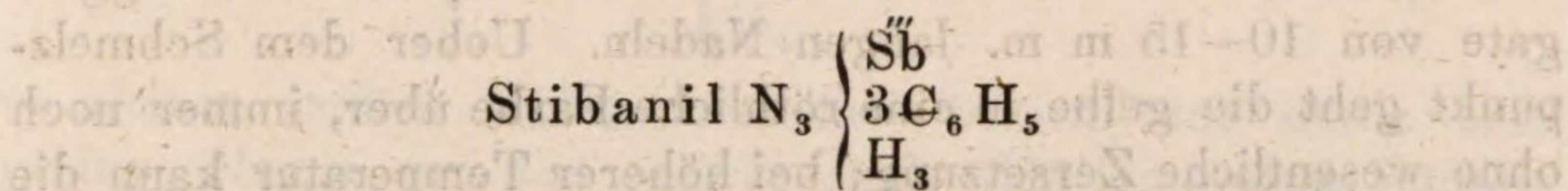
des Siliciumchlorids und der Chloride einiger Platinmetalle, denken wir später besonders berichten zu können.

C. Trimetallanilverbindungen.

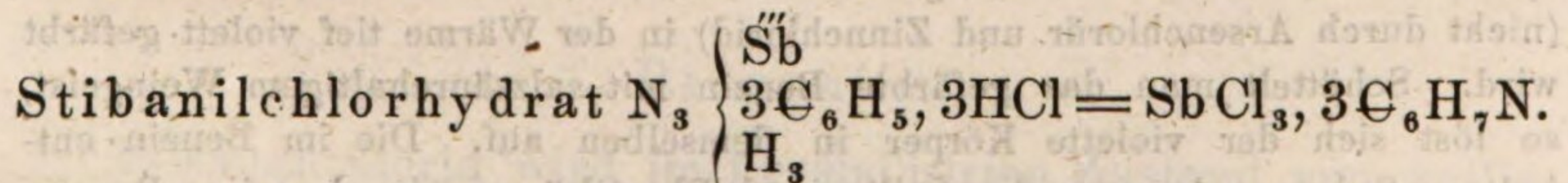
Unsere Untersuchungen über Trimetallanile beziehen sich auf Antimon, Arsen und Wismuth, deren Anile durch eine gewisse Beständigkeit bei höherer Temperatur ausgezeichnet sind. An diese Reihe schliessen wir einige Versuche über das Verhalten der Chlorverbindungen des Phosphors an.

Stibanil.

Chlorür, Bromür und Jodür des Antimons vereinigen sich direkt mit Anilin zu Verbindungen, welche wir auf ein tritypes Metallanil:



beziehen. Uebergiesst man krystallisirtes Antimonchlorür mit drei Aeq. Anilin,*) so findet nur eine sehr schwache Wärmeentwicklung statt und nach Verlauf kurzer Zeit besteht der Inhalt des Gefässes aus einer aufgeblähten weissen Krystallmasse. Stellt man ein Gefäss mit Antimonchlorür und ein anderes mit Anilin unter einer Glocke in die Nähe des geheizten Ofens, so hat sich das Anilin nach einigen Tagen ebenfalls in diese weisse Masse verwandelt. Bei einem nach dieser Methode synthetisch ausgeführten Versuch gaben 3,105 gr. Antimonchlorür 6,880 gr. = 221,6 pCt. der Verbindung, während bei einer Aufnahme von drei Aequivalenten Anilin 223,2 pCt. erhalten werden sollte. Die Verbindung ist also



Aus der Lösung von Antimonchlorür in Benzin scheidet sich auf Zusatz von Anilin die Verbindung als weisser Niederschlag

*) Bei allen diesen Versuchen wurde das Anilin mit mikrometrischen Pipetten abgemessen, die eine Genauigkeit von $\frac{1}{100}$ cc. erlaubten.

ab. Aus der warmen Lösung*) fällt sie in Form ölicher Tropfen nieder, welche zum Theil an den Wänden zu sternförmig gruppirten kleinen Nadeln erstarren. Da die Zusammensetzung der Verbindung durch die nach den zuerst erwähnten Methoden ausgeführten Synthesen hinlänglich sicher gestellt schien, so haben wir zur Controlle nur noch das mittelst Benzin dargestellte Präparat analysirt.

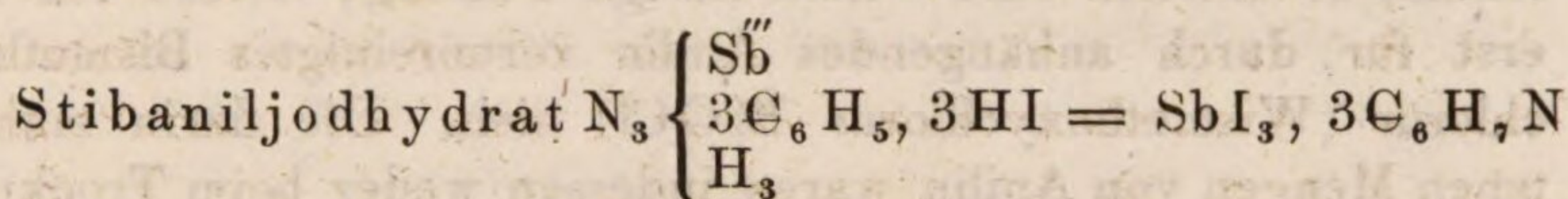
		Berechnet.	Gefunden.
$3\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	279,0	55,2	—
Sb	120,3	23,7	23,9
Cl_3	106,5	21,1	—
	505,8	100,0	

Die Verbindung schmilzt bei etwa 80° und färbt sich dabei gelb, ohne sich aber zu zersetzen. Grössere Mengen geschmolzener Substanz liefern beim Erkalten prachtvolle Aggregate von 10–15 m m. langen Nadeln. Ueber dem Schmelzpunkt geht die gelbe in eine röthliche Farbe über, immer noch ohne wesentliche Zersetzung; bei höherer Temperatur kann die Verbindung sogar zum Theil unverändert destilliren. Wasser zersetzt die Verbindung unter Abscheidung eines weissen Pulvers; auch Weingeist wirkt in der Wärme zersetzend, Aether hingegen wirkt nicht darauf ein. In Anilin ist die Verbindung unzersetzt löslich; die warme Lösung setzt beim Erkalten feine seideglänzende Nadeln ab. — Concentrirte wässrige Salzsäure wirkt auf die geschmolzene Substanz nur äusserst langsam, schneller, aber auch nicht sehr rasch, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte. Die hierbei entstehende Verbindung

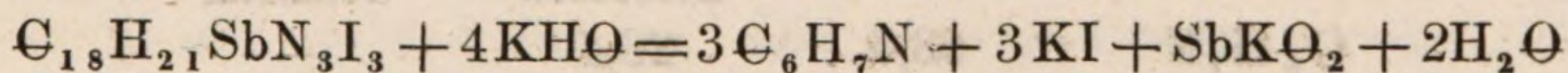
*) Antimonchlorür löst sich in reinem Benzin ohne irgend welche Färbung auf; aber das käufliche Benzin, selbst das ganz farblose, enthält in den meisten Fällen eine kleine Menge eines Stoffes, welcher durch Antimonchlorür (nicht durch Arsenchlorür und Zinnchlorid) in der Wärme tief violett gefärbt wird. Schüttelt man das gefärbte Benzin mit salzsäurehaltigem Weingeist, so löst sich der violette Körper in demselben auf. Die im Benzin enthaltene Substanz kann weder Anilin noch Phenylsäure sein, da reines Benzin, welchem man geringe Mengen dieser Körper zugesetzt hatte, sich durch Antimonchlorür nicht färbte; auch wird reines Phenol selbst bei Siedhitze durch dasselbe nicht verändert. Der direkte Versuch hat dargethan, dass die Färbung auch nicht durch Phenol + Ammoniak bewirkt wird. Bekanntlich hat Berthelot (Compt. rend. LII. p. 538) gezeigt, dass Phenol bei Gegenwart von wenig Ammoniak durch Chlorkalk blau gefärbt wird.

wird im nächsten Abschnitt beschrieben. Durch verdünnte Salpetersäure wird die geschmolzene Substanz alsbald geröthet, beim Erwärmen entsteht eine tiefrothe Lösung, ein Theil des Anilins wird indessen hierbei desamidirt. — Eine Verbindung von Antimonchlorür mit einem Aequivalent Anilin haben wir nicht erhalten können; wenigstens glauben wir in Anbetracht der leichten Krystallisirbarkeit aller einschlagenden Verbindungen, die röthliche glasartige Masse, welche durch Zusammenschmelzen in jenem Verhältniss erhalten wird, nicht als eine eigenthümliche chemische Verbindung ansprechen zu dürfen.

Antimonjodür verbindet sich mit Anilin erst bei einer Temperatur von 100—120°. Bedient man sich eines Ueberschusses an Anilin, so erhält man das



in kleinen gelben Nadeln, welche vielleicht nur durch eine geringe Menge von Jod gefärbt sind. Sie kann auch mittelst der Lösung von Antimonjodür in Benzin*) dargestellt werden. — Wasser und Weingeist bewirken beim Kochen Zersetzung; concentrirtere Säuren scheiden Jod aus; in alkalischen Laugen ist die Verbindung löslich, beim Kochen entweicht aber Anilin und die Flüssigkeit enthält Jodalkali und ein alkalisches Antimonit.



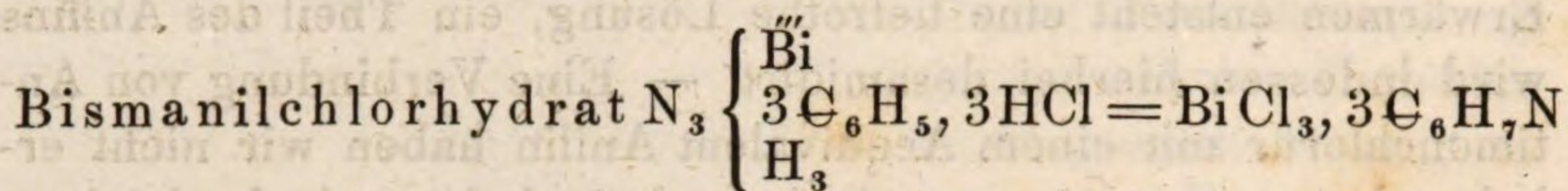
Bei höherer Temperatur schmilzt die Verbindung, aber nur ein kleiner Theil kann unverändert destillirt werden. Bromantimon verhält sich der Chlor- und Jod-Verbindung ganz analog. Das Stibanilbromhydrat ist im reinen Zustande wahrscheinlich farblos.

Bismanil.

Wismuthchlorid wird im krystallisirten Zustand von Anilin selbst nach mehreren Stunden nicht wesentlich verändert. Er-

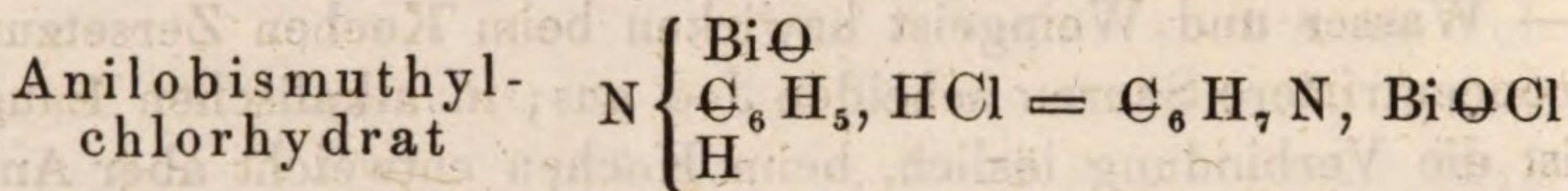
*) Jodantimon löst sich in Benzin nicht so reichlich als Chlorantimon. Die heiss gesättigte Lösung hat eine gelbe Farbe. Bei langsamem Erkalten scheidet sich das Jodantimon in sehr schönen, stark glänzenden, durchsichtigen, rubinrothen Krystallen aus.

wärmt man aber ein Aequivalent des Chlorids mit drei Aequivalenten Anilin, so vereinigen sich beide sehr leicht zu



welches eine krystallinische weisse Masse bildet. Von Wasser wird dieselbe nur sehr langsam verändert. Salzsäure verwandelt sie in ein Doppelsalz. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt färbt sich die Verbindung tief violett, ohne zu destilliren. Anilinroth scheint sich dabei nicht zu bilden.

Versetzt man eine ziemlich concentrirte und möglichst wenig Säure enthaltende Lösung von Wismuthchlorid mit Anilin, so entsteht eine weisse käsige Fällung, welche ich zuerst für durch anhängendes Anilin verunreinigtes Bismuthylchlorür (Wismuthoxychlorür $Bi\Theta Cl$) hielt. Die darin enthaltenen Mengen von Anilin waren indessen weder beim Trocknen an der Luft, noch über Schwefelsäure zu entfernen, und sie zeigten sich so bedeutend und den verlangten Zahlen nahezu entsprechend, dass wir den weissen Niederschlag als



anzusprechen berechtigt zu sein glauben.

		Berechnet.	Gefunden.
C_6H_7N	93,0	26,4	—
Bi	208,0	59,0	60,3—62,1
ΘCl	51,5	14,6	—
	352,5	100,0	

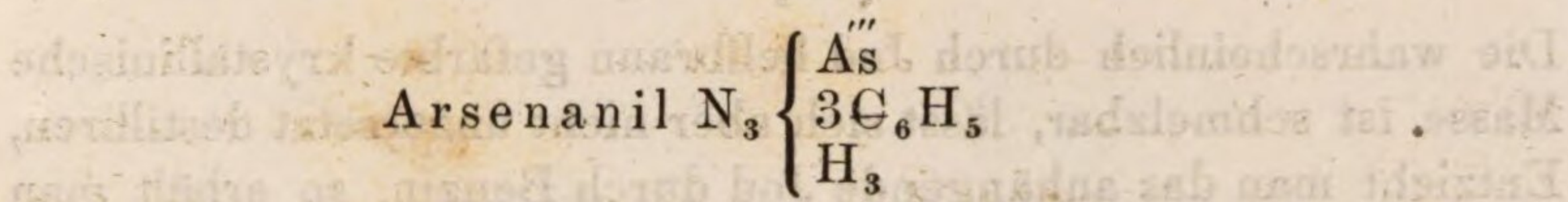
Es verhält sich diese Verbindung zum Bisanilchlorhydrat wie das Wismuthoxychlorür $Bi\Theta Cl$ zum Wismuthchlorid $BiCl_3$ und sie bildet ein neues Glied in der Reihe von Verbindungen, auf welche wir bereits früher aufmerksam zu machen Gelegenheit hatten. *) Mit Wasser erwärmt entweicht allmählig Anilin, während sich Bismuthylchlorür bildet. Salzsäure verwandelt die Verbindung in dasselbe Doppelsalz, welches auch aus dem Bis-

*) Untersuchungen über die Oxyde des Wismuths Ann. der Chem. und Pharm. CXIX. p. 345.

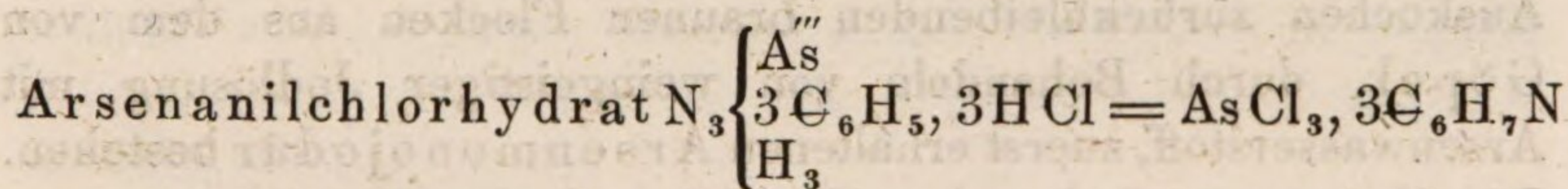
manilchlorhydrat entsteht. — BiOCl verbindet sich direkt nicht mit Anilin.

Arsenanil.

Obwohl die Verbindungen des Arsens mit den Salzbildern den Säurechloriden etc. weit näher stehen, als den Metallchloridverbindungen, so verhalten sich dieselben gegen Anilin ganz analog den vorhergehenden Verbindungen. Wir beziehen die betreffenden Derivate auf ein Triammin:



und können dessen Abkömmlinge sowohl durch direkte Vereinigung, als auch unter Anwendung der Benzinlösung erhalten. Bringt man Anilin mit Chlorarsen zusammen, so verbinden sie sich unter Wärmeentwicklung, welche indessen bei Weitem nicht so stark ist, wie beim Zinnchlorid. Es macht sich dabei eine sehr bald wieder verschwindende scharlachrothe Färbung bemerkbar. Das



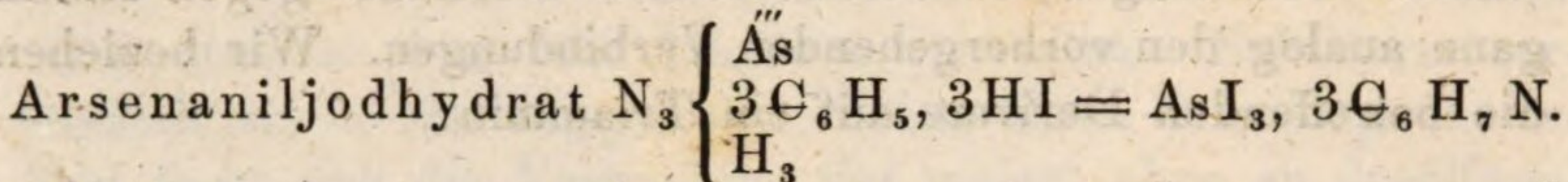
bildet eine gewöhnlich mehr oder weniger gelb gefärbte krystallinische blättrige Masse, welche sowohl in Wasser als auch in Benzin etwas löslich ist. Die wässrige Lösung zersetzt sich indessen sehr bald unter Abscheidung von arseniger Säure. Bei etwa 90° schmilzt die Verbindung unter braunrother Färbung, erstarrt aber beim Erkalten wieder krystallinisch und ohne weitere Zersetzung erlitten zu haben. Bei $205\text{--}210^\circ$ destillirt sie sogar zum grössten Theil unzersetzt über; das Destillat ist wieder ganz farblos und diente zur Analyse:

		Berechnet.	Gefunden. *)
$3\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	279,0	60,6	—
As	75,0	16,3	16,5
Cl_3	106,5	23,1	—
	460,5	100,0	

*) Nach unseren Versuchen nimmt das Chlorarsen 26,3 pCt. Ammoniak auf, was mit Rose's Angabe (24,8 pCt.) nahe übereinstimmt. Zur Bildung

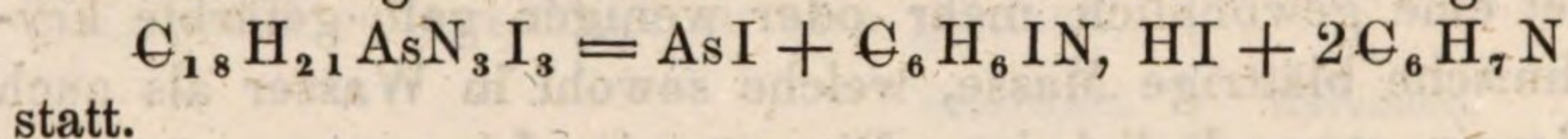
Wie in den vorhergehenden Fällen, so wurde auch hier das Metall aus der salzsauren Lösung als Schwefelmetall ausgefällt und gewogen.

Auf krystallisirtes Jodarsen scheint Anilin in der Kälte gar nicht einzuwirken. Erhitzt man beide im Aequivalentverhältniss 1 : 3, so vereinigen sie sich zu



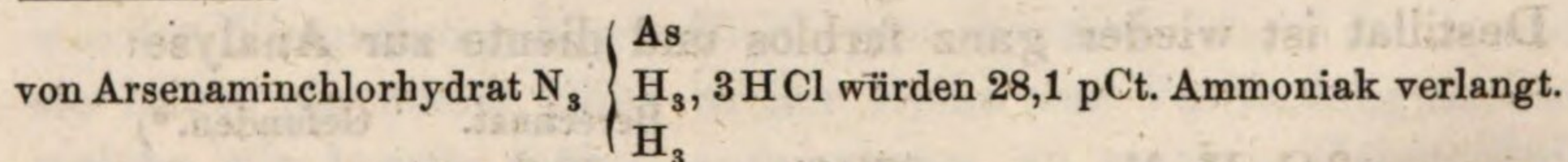
Die wahrscheinlich durch Jod hellbraun gefärbte krystallinische Masse ist schmelzbar, lässt sich aber nicht unzersetzt destilliren, Entzieht man das anhängende Jod durch Benzin, so erhält man die Verbindung von gelber Farbe. Wasser und verdünnte Säuren bewirken in der Kälte keine Zersetzung. Die Substanz ist in Benzin und in kaltem Alkohol etwas löslich. Wird die Verbindung einige Zeit mit kochendem Weingeist behandelt, so erfolgt eine interessante Umwandlung.

Der Alkohol hinterlässt nämlich beim Verdunsten lange Nadeln von Jodwasserstoff-Jodanilin, während die beim Auskochen zurückbleibenden braunen Flocken aus dem von Göpel, durch Behandeln von weingeistiger Jodlösung mit Arsenwasserstoff, zuerst erhaltenen Arsenmonojodür bestehen. Die Umsetzung findet ohne Zweifel nach der Gleichung:



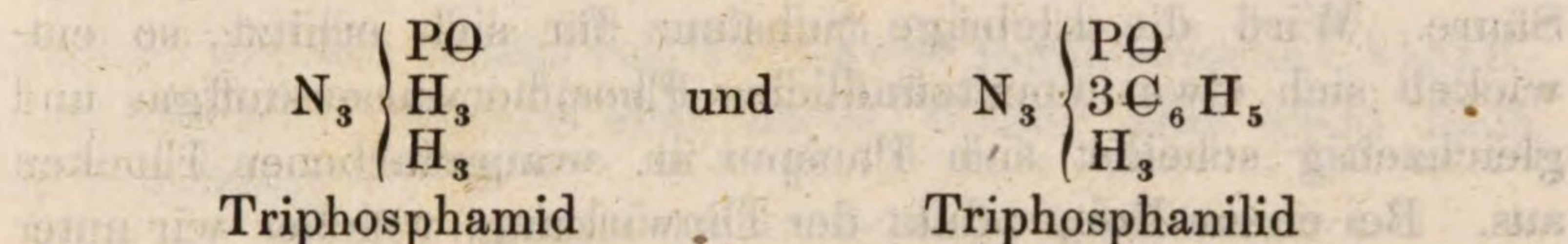
Anilin und Chlorphosphor.

Die Einwirkung des Phosphortrichlorids, Phosphorpentachlorids und Phosphorylchlorids (Oxychlorids) auf das Anilin ist mit derjenigen der im Vorhergehenden abgehandelten Tri-

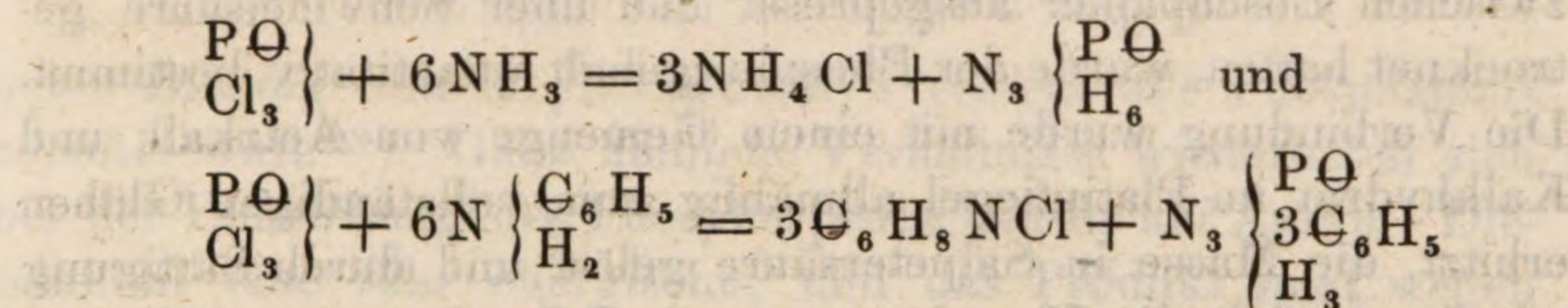


Persoz hat wohl die Verbindung nicht lange genug der Einwirkung des Ammoniaks ausgesetzt oder die Masse nicht wiederholt zerkleinert. Die Verbindung entlässt beim Erwärmen zuerst das überschüssige Ammoniak und destillirt dann unverändert über. Das auftretende Ammoniak ist also nicht mit Pasteur aus einer Zersetzung abzuleiten. Zum genaueren Studium der Umwandlung, welche die Verbindung durch Wasser erleidet, hatten wir nicht Material genug. Pasteur's Angaben scheinen auch hier einer Berichtigung zu bedürfen.

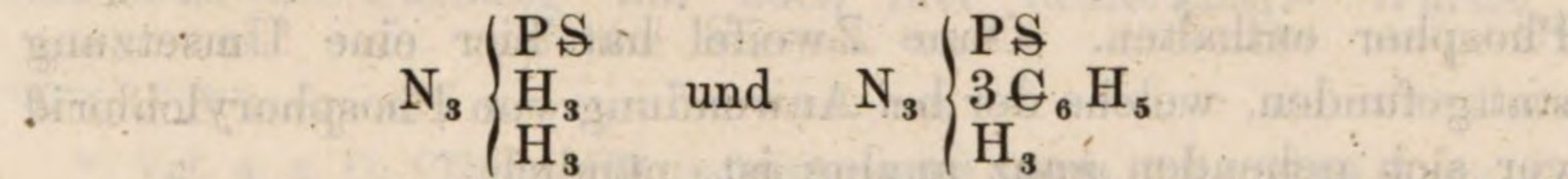
chloride nicht vergleichbar. Die verschiedenen Chloride des Phosphors verbinden sich nämlich nicht direkt mit dem Anilin, sondern es findet eine Trennung in zwei Gruppen statt, von welchen die eine sämmtliches Chlor in der Form von salzsaurem Anilin enthält. Vor bereits sieben Jahren haben wir gelegentlich einer Versuchsreihe über die der Phosphorsäure entsprechenden Amide*) auch einige Angaben bezüglich des Verhaltens des Phosphorylchlorids zu Anilin mitgetheilt.***) Wir zeigten damals, dass hierbei die entsprechenden Verbindungen:



nach den ganz analogen Gleichungen:



gebildet werden; ferner dass auch das Sulfophosphorylchlorid (Phosphorsulfochlorid PSCl_3) die wahrscheinlich analog zusammengesetzten Amide



entstehen lässt. Wir sehen hier also bereits in den Mengenverhältnissen der in Umsetzung tretenden Verbindung eine Abweichung von den bisherigen Fällen. Während wir bei allen Metallanilen wahrnahmen, dass auf je ein Aequivalent Chlor, Brom etc. ein Aequivalent Anilin erfordert wird, finden wir in obigen Gleichungen die doppelte Menge.

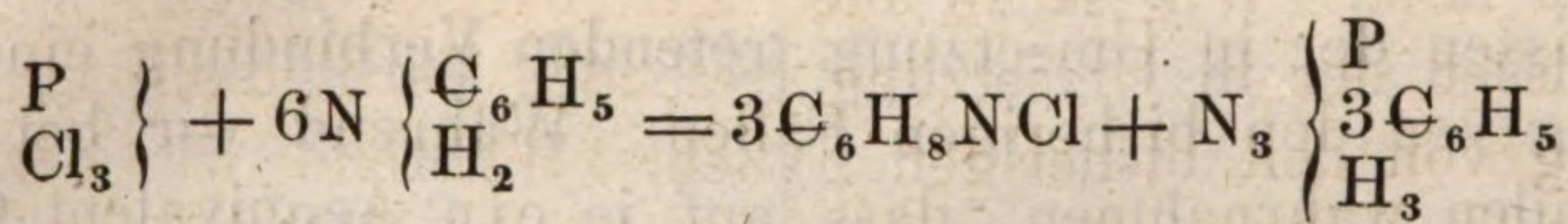
Dasselbe zeigt sich nun auch bei der Einwirkung des Anilins auf Phosphortrichlorid. Bereits Hofmann hat die Angabe gemacht, dass diese Substanz mit dem Anilin eine Krystallmasse bilde. Beide Körper vereinigen sich unter starker

*) Zur Kenntniss der Phosphorsäure-Amide Ann. d. Chem. u. Pharm. Cl. p. 299 und CIII. p. 168.

**) Dasselbst Cl. pag. 303.

Schiff, Anilinroth.

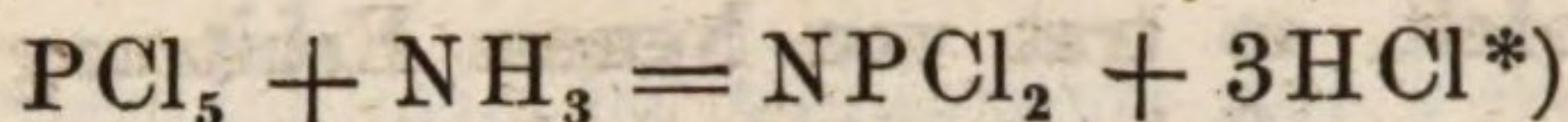
Wärmeentwicklung, so dass man am besten zu dem am unteren Ende eines Kühlapparats in einer Kältemischung befindlichen Chlorür das Anilin allmählig zufließen lässt und zeitweilig die weisse Masse mit dem Glasstab zerdrückt. Wasser zieht aus dieser Masse zuerst nur salzsaures Anilin aus, während eine weniger leicht angreifbare pulverige Substanz zurückbleibt. Diese konnte jedoch nicht im Zustande annähernder Reinheit gewonnen werden, weil sie sehr bald klebrig und allmählig von dem Wasser aufgenommen wird. Die Lösung enthält dann phosphorige Säure. Wird die klebrige Substanz für sich erhitzt, so entwickelt sich etwas unentzündliches Phosphorwasserstoffgas und gleichzeitig scheidet sich Phosphor in orangefarbenen Flocken aus. Bei einem Rohprodukt der Einwirkung, welches wir unter Anwendung eines geringen Ueberschusses an Anilin dargestellt, zwischen Löschpapier ausgepresst und über Schwefelsäure getrocknet hatten, wurde der Phosphorgehalt quantitativ bestimmt. Die Verbindung wurde mit einem Gemenge von Aetzkalk und Kalkhydrat im Platintiegel allmählig zum vollständigen Glühen erhitzt, die Masse in Salpetersäure gelöst und durch Sättigung mit Ammoniak die Phosphorsäure als $\text{P}\text{Ca}_3\text{O}_4$ ausgefällt und gewogen. Es wurde ein Phosphorgehalt von 4,5 pCt. gefunden. Wäre auf ein Aequivalent Phosphorchlorür sechs Aequivalente Anilin aufgenommen worden, so müsste das Ganze 4,6 pCt. Phosphor enthalten. Ohne Zweifel hat hier eine Umsetzung stattgefunden, welche der bei Anwendung von Phosphorylchlorid vor sich gehenden ganz analog ist, nämlich:



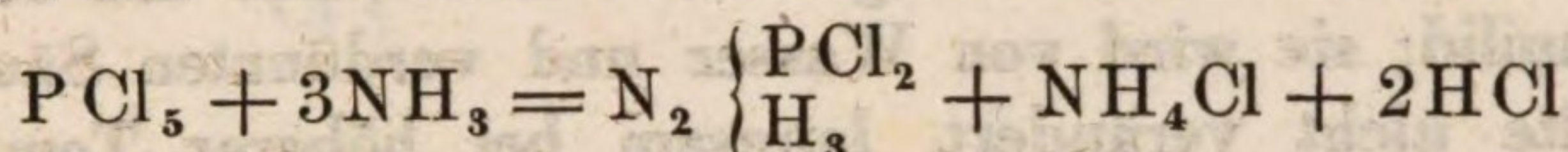
Letzterer Körper, das Trianilid der phosphorigen Säure, wäre dann der beim Ausziehen mit Wasser zuerst zurückbleibende Theil des Rohprodukts. Durch Aufnahme von Wasser geht er sehr leicht in Anilinphosphit über.

Die bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anilin vor sich gehenden Umsetzungen werden uns vollkommen klar erscheinen, sobald wir die entsprechende Reaktion des Ammoniaks gehörig aufgefasst haben. Das Pentachlorid kann mit einem oder mit mehreren Aequivalenten Ammoniak in

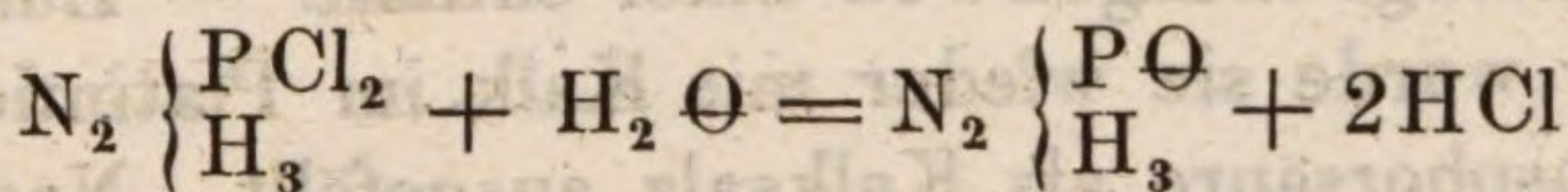
Reaktion treten; im ersteren Falle findet dieselbe nach der Gleichung:



statt und es entsteht der durch Wasser schwer zersetzbare sog. Chlorphosphorstickstoff; im anderen Falle findet die Umsetzung statt:



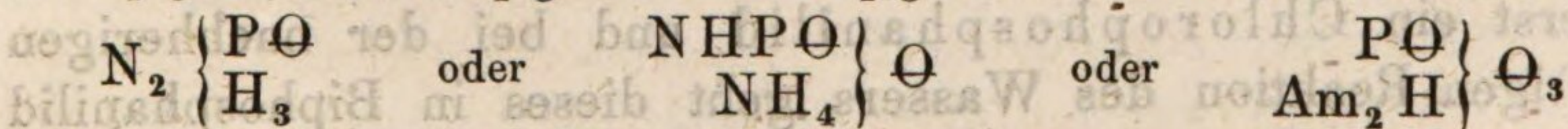
es bildet sich das bereits von Gerhardt angenommene Chlorophosphamid, welches aber durch Wasser sehr leicht nach der Gleichung:



unter Bildung von Biphosphamid (Gerhardt's Phosphamid) zersetzt wird.***) Ganz ähnliche Verhältnisse wiederholen sich bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Anilin. Dieselbe ist eine sehr energische, und das Produkt setzt wegen seiner Härte dem Umrühren solche Schwierigkeit entgegen, dass an eine Synthese unter Beachtung der Mengenverhältnisse nicht gedacht werden konnte. Die schon beim Chlorarsen erwähnte scharlachrothe Färbung war auch hier bemerkbar. Wurde,

*) Vgl. a. a. O. CIII. p. 173, wo wir gezeigt haben, dass Gladstone's quantitative Bestimmungen bezüglich der Zersetzungsprodukte nach dieser von Laurent für den Chlorphosphorstickstoff vorgeschlagenen Formel sehr leicht verständlich sind.

**) Von Wöhler und Liebig's, sowie Gerhardts Analysen des Biphosphamids, weichen Gladstone's Zahlen bedeutend ab. Die beiderseitigen Angaben lassen sich indessen sehr wohl auf einander zurückführen. Das Chlorophosphamid wird sich je nach der Wassermenge, der Temperatur etc. entweder mit H_2O oder mit $2\text{H}_2\text{O}$ oder mit $4\text{H}_2\text{O}$ umsetzen und liefert dann:



Biphosphamid.

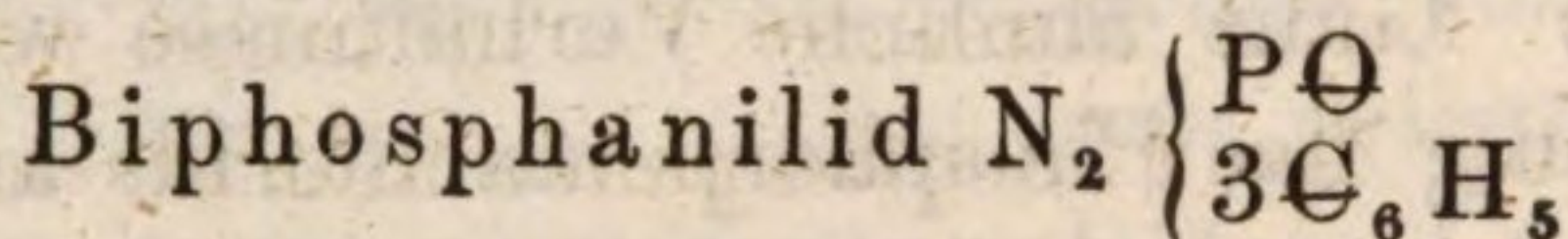
Ammoniumphosphamat.

Ammoniumphosphat.

Wöhler und Liebig's, sowie Gerhardts Analysen beziehen sich auf erstere, Gladstone's Analysen dagegen auf die zweite Verbindung. Gegen die etwaige Einwendung, dass das Phosphamat sich hätte in Wasser lösen müssen, machen wir darauf aufmerksam, dass es sich in reinem Wasser in ziemlicher Menge, jedoch nur sehr langsam, dagegen bei Anwesenheit von Ammoniaksalzen überhaupt nur in geringer Menge auflöst.

nachdem jedenfalls ein Ueberschuss an Anilin angewandt worden, das schwach gefärbte Rohprodukt der Einwirkung mit Wasser behandelt, so trat von Neuem Erhitzung ein, es entwichen Ströme von Salzsäuregas und eine weisse flockig-krySTALLINISCHE Substanz blieb zurück. Das Wasser enthielt reichliche Mengen von sa'zsaurem Anilin.

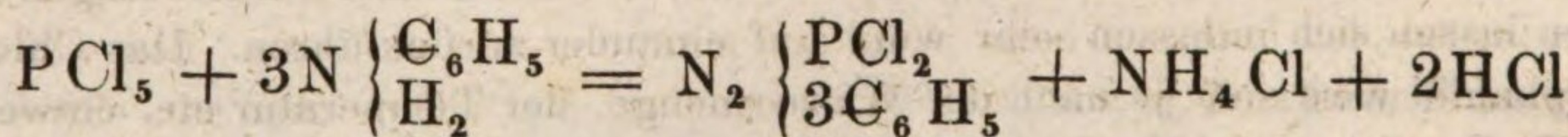
Die weisse Substanz zeigt viele Aehnlichkeit mit dem Triphosphanilid; sie wird von Wasser und verdünnten Säuren in der Kälte nicht verändert, langsam bei höherer Temperatur unter Bildung von Anilinphosphat. Sie schmilzt etwa beim Siedepunkt des Wassers und erstarrt zu einer schwer pulverisirbaren, nicht deutlich krySTALLINISCHEN Masse, welche nur noch sehr geringe Mengen von Chlor enthält. — Zur Phosphorbestimmung wurde sie wieder mit Kalk im Platintiegel erhitzt und die Phosphorsäure als Kalksalz ausgefällt. Nach dem Ergebniss mehrerer Analysen wäre die Verbindung als:



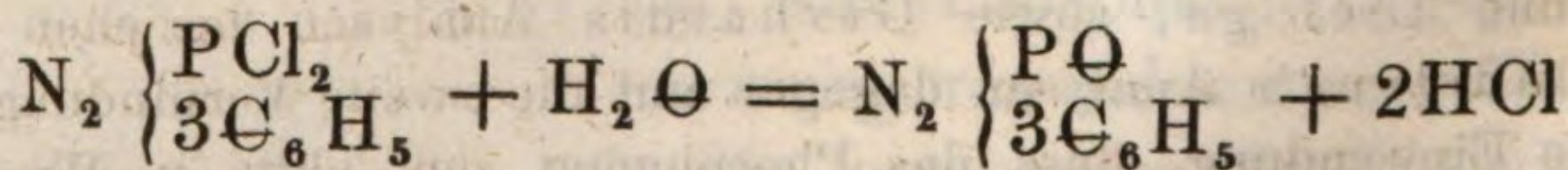
zu betrachten.

		Berechnet.	Gefunden.
P	32,0	10,4	10,4—10,5
3C ₆ H ₅	231,0	75,3	—
N ₂ Θ	44,0	14,3	—
	307,0	100,0	

Die Entstehung der Verbindung ist ganz wie die des Biphosphamids aufzufassen. Bei der Einwirkung von Anilin auf Phosphorpentachlorid bildet sich nach der ganz analogen Gleichung:



zuerst ein Chlorophosphanilid und bei der nachherigen heftigen Reaktion des Wassers geht dieses in Biphosphanilid über:



Zur besseren Uebersicht haben wir in den vorhergehenden Formeln eine Gruppe PCl₂ angenommen; wir lassen es dahin-

gestellt, ob dieselbe auch wirklich die gleiche Funktion erfülle, wie die Gruppe $P\Theta$. Die rationelle Formel $\left. \begin{matrix} PCl_2 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\}$ für das Phosphorpentachlorid ist wenigstens zur Veranschaulichung mannigfacher Umsetzungen eine den Ansprüchen der Zweckmässigkeit eher entsprechende, als die dem Salmiak vergleichbare Formel $\left. \begin{matrix} PCl_4 \\ Cl \end{matrix} \right\}$.

IV. Anilindoppelsalze.

Aus dem vorhergehenden Abschnitt erinnert man sich, dass Quecksilbernitrat selbst bei Ueberschuss an Säure mit Anilin kein Doppelsalz bildet und dass auch aus dem durch Zersetzung von Zinkanilsulfat mittelst Schwefelsäure entstehenden Gemische von Zinksulfat und Anilinsulfat keine Doppelverbindung gewonnen werden konnte. Aehnliche Erfahrungen theilt A. W. Hofmann*) bereits in seiner ersten Arbeit über das Anilin mit, indem er angiebt, dass Kupfersulfat und Nickelsulfat mit Anilinsulfat keine Verbindung bilden und dass auch anilinhaltige Doppelsulfate aus der Alaungruppe nicht zu erhalten seien. Andererseits haben wir im Früheren mehrmals darauf aufmerksam gemacht, dass die Metallanilchlorhydrate sich leicht in warmer Salzsäure auflösen und gut krystallisirte Doppelsalze bilden. Im Folgenden stellen wir die Erfahrungen zusammen, welche wir über diese Verbindungen gesammelt haben.

Anilinzinkchlorür.

Zusammensetzung: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCl}, \text{ZnCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Bei der Beschreibung des Zinkanilchlorhydrats haben wir angegeben, dass dasselbe selbst durch warme verdünnte Säuren nicht verändert werde. Es löst sich in denselben und krystallisirt beim Erkalten zum grössten Theil unverändert heraus. Wendet man aber concentrirtere Salzsäure an, so findet letzteres nicht mehr statt; die Flüssigkeit enthält dann eine viel

*) Ann. der Chem. und Pharm. XLVII. p. 65.

löslichere Doppelverbindung, welche beim Eindampfen sich in kleinen Blättchen ausscheidet.

		Berechnet.	Gefunden.
$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}$	94,0	43,6	—
Zn	32,5	15,1	15,1
2 Cl	71,0	33,0	—
H_2O	18,0	8,3	8,06
	215,5	100,0	

Die Verbindung ist durchaus nicht hygroskopisch, sie giebt im Gegentheil das Krystallwasser sehr leicht ab; entweder im Luftbade schon bei $70-80^\circ$ oder über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Die Lösung erleidet beim Kochen keine Veränderung. Der Versuch, die Verbindung durch Behandlung mit verdünnten Alkalien wieder in Zinkanilchlorhydrat umzuwandeln, lieferte ein negatives Resultat. Durch direkte Vereinigung von Chlorzink mit salzsaurem Anilin entsteht dieselbe Verbindung.

Anilinoquecksilberchlorid.

Zusammensetzung: $\text{C}_6\text{H}_8\text{NCl}, \text{HgCl}$.

Merkuranilchlorhydrat verhält sich gegen Salzsäure ebenso wie die Zinkanilverbindung; die verdünnte Säure ist ohne bedeutende Wirkung, die ziemlich concentrirte bewirkt in der Wärme die Bildung obigen Doppelchlorids, welches beim Eindampfen in kleinen harten stark glänzenden Krystallen erhalten wird. Direkte Vereinigung der Componenten liefert dasselbe Resultat; diese Bildungsweise führte uns indessen auf eine eigenthümliche Beobachtung, welche sich an einige ähnliche bereits früher mitgetheilte Thatsachen anschliesst. *) Die meisten Anilindoppelchloride sind weit weniger löslich als das darin enthaltene Chlormetall, und so konnten erstere auf die Weise gewonnen werden, dass man die ziemlich concentrirte Lösung des Chlormetalls mit einer ebensolchen Lösung von salzsaurem Anilin versetzte, wobei das Doppelsalz sich krystallinisch ausscheidet. Diese Methode gelingt bei dem Anilinoquecksilberchlorid nicht, weil letzteres löslicher ist als der Sublimat. Beachtet man, dass der Sublimat sehr wenig, die übrigen, in den zu be-

*) Ann. der Chem. und Pharm. CXXIV. p. 179.

schreibenden Verbindungen enthaltenen, Chlormetalle sehr reichlich löslich sind, so finden wir auch hier wieder eine Bestätigung des von uns (a. a. O.) aufgestellten Satzes, dass sehr oft diejenige Doppelverbindung die löslichere ist, welche neben dem gemeinschaftlichen Bestandtheil die für sich weniger lösliche Verbindung enthält. Wir wollen bei dieser Gelegenheit die Aufmerksamkeit noch auf den auffallenden Umstand lenken, dass in den im Folgenden zu beschreibenden Doppelchloriden sich zwei für sich ausserordentlich lösliche Salze zu wenig löslichen Doppelsalzen vereinigen; besonders hervorzuheben ist hierbei, dass überdies der Krystallwassergehalt der Doppelsalze theilweise grösser ist, als derjenige der Componenten, und bei grösserem Krystallwassergehalt bemerken wir ja in den meisten Fällen gerade eine grössere Löslichkeit.

Die Zusammensetzung der Verbindung ergibt sich zwar schon aus ihrer Bildungsweise, wir haben aber zur Controlle noch den Quecksilbergehalt bestimmt:

		Berechnet.	Gefunden.
C_6H_8N	94,0	35,4	—
Hg	100,0	37,7	38,1
2Cl	71,0	26,9	—
	265,0	100,0	

Wird das Salz für sich erhitzt, so sublimirt zuerst das salzsaure Anilin; irgend erwähnenswerthe Mengen von Anilinroth entstehen dabei nicht.

Anilinzinnchlorür.

Zusammensetzung: $C_6H_8NCl, SnCl + H_2O$.

Die Angabe von Hofmann,*) dass die Lösungen der Chlorüre von Zinn und Antimon mit Anilin weisse Niederschläge erzeugen, welche bei Zusatz von Salzsäure krystallisiren, ist dahin zu berichtigen, dass diese Niederschläge basische Salze darstellen, die auf Zusatz von Salzsäure sich wieder lösen und sich, mit dem entstandenen salzsauren Anilin verbunden, als Doppelsalz ausscheiden.

Löst man Stannosanilchlorhydrat in wenig warmer Salz-

*) a. a. O. XLVII. p. 63, wo die Angabe sich auf Zinnchlorür bezieht und nicht auf Zinnchlorid, wie Gmelin (Org. Chem. II. p. 715) berichtet.

säure, so erstarrt die Lösung beim Erkalten zu Krystallen des Doppelchlorürs. Verdünntere Lösungen bleiben öfters lange übersättigt, aber gerade aus solchen erhält man meist sehr schöne Blätter oder platte Nadeln, wenn man einen Zwirnfaden in die Flüssigkeit einhängt.

		Berechnet.	Gefunden.
$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}$	94,0	39,0	—
Sn	58,0	24,1	24,0
2Cl	71,0	29,4	—
H_2O	18,0	7,5	7,7
	241,0	100,0	

Das Salz verliert das Krystallwasser vollständig über Schwefelsäure und wird dabei matt; in feuchter Luft wird indessen das Wasser wieder aufgenommen. In Wasser löst es sich in ziemlicher Menge. Durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Wasser erleidet das Salz eine geringe Zersetzung, indem etwas salzsaures Anilin ausgezogen wird.

Anilinzinnchlorid.

Zusammensetzung: $\text{SnCl}_2, 2\text{C}_6\text{H}_8\text{NCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Die Lösung des Stannicanilchlorhydrats in verdünnter heisser Salzsäure liefert beim Verdampfen glänzende platte Nadeln des Doppelchlorids. Giebt man Anilin zu einer Lösung von salzsaurem Zinnoxid, so entsteht ein dicker weisser Niederschlag, welcher auf Zusatz von warmer Salzsäure verschwindet; beim Eindampfen krystallisirt dann dasselbe Doppelsalz. Bei letzterem Verfahren bemerkt man wieder die schon mehrfach erwähnte leicht veränderliche scharlachrothe Färbung.

		Berechnet.	Gefunden.
$2\text{C}_6\text{H}_8\text{N}$	188,0	46,3	—
Sn	58,0	14,3	14,1
4Cl	142,0	35,0	—
H_2O	18,0	4,4	4,5
	406,0	100,0	

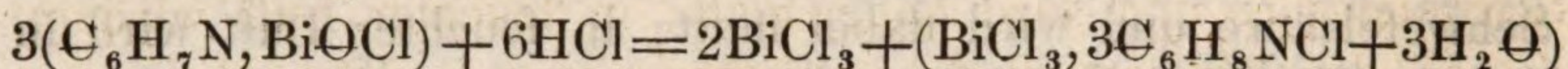
Das Wasser geht über Schwefelsäure vollständig fort. Das Salz löst sich in wenig Wasser klar auf; auf Zusatz von mehr Wasser erfolgt Zersetzung unter Abscheidung von Zinnoxidhydrat. Es löst sich auch in salzsäurehaltigem Weingeist und

krystallisirt daraus. — Die Verbindung ist unzersetzt sublimirbar; wird sie indessen schnell zum Schmelzen erhitzt, so färbt sie sich violettroth und Alkohol zieht dann eine geringe Menge entstandenen Farbstoffs aus.

Anilinwismuthchlorid.

Zusammensetzung: $\text{BiCl}_3, 3\text{C}_6\text{H}_5\text{NCl} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Entsteht entweder durch direkte Vereinigung der Componenten oder durch Auflösen der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Chlorhydrate in Salzsäure. Wendet man das Anilobismuthylchlorhydrat an, so findet die Umsetzung nach der Gleichung:



statt. Versetzt man eine Wismuthchloridlösung mit Anilin und giebt dann zu der entstandenen breiartigen Masse tropfenweise Salzsäure, so erstarrt das Ganze alsbald zu einer Krystallmasse. Dieselbe krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in langen dünnen Nadeln, welche stark doppelbrechend sind und anscheinend dem monoklinen Systeme angehören.

		Berechnet.	Gefunden.
$3\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	282,0	37,3	—
Bi	208,0	27,5	27,5
6Cl	213,0	28,1	28,0
$3\text{H}_2\text{O}$	54,0	7,1	7,25
	757,0	100,0	

Das Krystallwasser entweicht bei gewöhnlicher Temperatur weder an der Luft noch über Schwefelsäure, im Luftbade aber schon unter 100° ; an feuchter Luft wird es wieder vollständig aufgenommen. — Reines Wasser zersetzt die Verbindung, indem sich Wismuthoxychlorür, frei von Anilin, abscheidet; auch in salzsäurehaltigem Wasser ist sie in der Kälte nur wenig löslich. Weingeist bewirkt ebenfalls Zersetzung. Das Salz schmilzt bei höherer Temperatur, entlässt zuerst das Krystallwasser, dann sublimirt salzsaures Anilin, zuletzt etwas Chlorwismuth in öligen Streifen. Der grösste Theil des Letzteren wird zersetzt und es bleibt chlorhaltiges Wismuthoxyd mit wenig Kohle gemengt.

Anilinantimonchlorid.

Zusammensetzung: $\text{Sb Cl}_3, 3\text{C}_6\text{H}_5\text{NCl} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Diese Verbindung wird ganz nach denselben Methoden erhalten, wie das entsprechende Wismuthsalz. Die Lösung des Salzes in verdünnter Salzsäure bleibt öfters nach dem Erkalten lange übersättigt und widersetzt sich hartnäckig allen Versuchen zur Einleitung der Krystallisation. Diese erfolgt dann manchmal erst nach zwölf und mehr Stunden. Das Salz bildet lange Nadeln, ähnlich dem Wismuthsalz; es löst sich auch in salzsäurehaltigem Weingeist und aus dieser Lösung konnten Nadeln von 20—30 mm. Länge erhalten werden.

		Berechnet.	Gefunden.
$3\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	282,0	42,1	—
Sb	120,3	18,0	17,9
6Cl	213,0	31,8	—
$3\text{H}_2\text{O}$	54,0	8,1	8,1
	669,3	100,0	

Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung unter geringem Wasserverlust und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Bei weiterer Temperaturerhöhung entweicht das Krystallwasser und dann sublimirt salzsaures Anilin. Ein Theil des wasserfreien Salzes sublimirt unzersetzt. Ueber Schwefelsäure verliert das Salz kein Wasser.

Die Mutterlauge der eben beschriebenen Verbindung liefert bei weiterem Eindampfen etwas gefärbte sehr dünne rhombische Blätter; man kann dieselben auch erhalten, wenn man das erstere Salz aus ziemlich concentrirter warmer Salzsäure umkrystallisirt. Lösungen, welche dieses Salz liefern, bleiben niemals lange übersättigt. Die Analyse zeigt, dass dieses Salz die wasserfreie Verbindung ist:

		Berechnet.	Gefunden.
$3\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	282,0	45,8	—
Sb	120,3	19,6	19,4
6Cl	213,0	34,6	—
	615,3	100,0	

Letzteres Salz nimmt an der Luft kein Wasser auf.

Man nimmt bekanntlich an, dass in den sog. übersättigten Salzlösungen Salze von geringerem Wassergehalt aber grösserer

Löslichkeit als die des normalen Salzes, enthalten seien, und von vielen einschlagenden Verbindungen kennt man auch solche wasserärmere Salze. Wir finden, dass bei dem Anilinantimonchlorid ein gleiches Verhältniss statt hat.

Anilinarsenchlorid.

Zusammensetzung: AsCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCl}$.

Das Arsenanilchlorhydrat weicht in seinem Verhalten zu Salzsäure von den vorhergehenden Verbindungen ab. Die Lösung liefert beim Eindampfen keine Nadeln, sondern blumenkohlähnliche warzige Gruppen, während aus der Mutterlauge bei weiterem Eindampfen nur ein nahezu arsenfreies salzsaures Anilin erhalten wird.

		Berechnet.	Gefunden.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	94,0	30,2	—
As	75,0	24,1	24,3
4Cl	142,0	45,7	—
	311,0	100,0	

Das Salz ist in Wasser und Alkohol löslich. Beim Erhitzen wird es leicht zersetzt, indem zuerst salzsaures Anilin, später metallisches Arsen sublimirt.

Wenn wir das Verhalten der Trichloride des Wismuths, Antimons, Arsens und Phosphors gegen salzsaures Anilin einer vergleichenden Betrachtung unterziehen, so macht sich uns in diesem Verhalten ein, der chemischen Funktion der betreffenden Chloride entsprechender, allmählicher Uebergang mit Leichtigkeit bemerklich. Das Phosphorchlorür verhält sich vollständig wie ein der phosphorigen Säure angehöriges Säurechlorid, und als solches liefert es mit Anilin das Anilid des Säureradikals, aber es verbindet sich nicht mit dem salzsauren Anilin. Das andere Extrem bildet das Wismuthchlorid, welches ganz die Rolle eines Metallchlorids übernimmt und als solches unter allen Verhältnissen ein wasserhaltiges Doppelsalz mit dem salzsauren Anilin bildet. Das Antimontrichlorid ist eher als das dem Antimonoxyd entsprechende Metallchlorid, denn als das Säurechlorid der antimonigen Säure aufzufassen; wir finden auch hier noch ein der Wismuthverbindung analoges Doppelsalz, aber wir haben bei demselben gesehen, dass der Wassergehalt unter geeigneten Verhältnissen bereits schwinden kann.

Andrerseits ist das Arsenchlorid bei weitem eher Säurechlorid als Metallchlorid, denn wir wissen ja, dass die arsenige Säure nur noch in einigen wenigen Fällen die Rolle einer schwachen Basis übernimmt. Bei der Verbindung mit salzsaurem Anilin finden wir dies nun auch in dem gegenseitigen Aequivalentverhältniss beider Salze, in dem Mangel jeglichen Wassergehalts und in der minder deutlichen Krystallisation ausgesprochen.

Eisenchlorid und Chromchlorid konnten nicht mit salzsaurem Anilin verbunden werden; schon in gelinder Wärme wirken beide verändernd auf das Anilinsalz und es scheidet sich ein blauer Farbstoff in unkrystallinischen Flocken ab. Bezüglich des Verhaltens des Kupferchlorids haben wir bereits im vorigen Abschnitt berichtet. — Die Chlorüre der Alkali- und der Erd-Metalle geben ebenfalls keine Doppelsalze mit dem salzsauren Anilin.

V. Theorie der Bildung des Anilinroths.

Hand in Hand mit der Entwicklung der theoretischen organischen Chemie ging auch die Verwerthung derselben für die Zwecke des praktischen Lebens, ihre immer mehr sich ausdehnende Anwendung in Künsten und Gewerben, in der Haus- und Landwirtschaft. Die organische Chemie hatte früher nur in einigen wenigen durch die Empirie gegebenen Fällen technische Verwerthung gefunden und heute ist sie einer der mächtigsten Hebel für die gesammte Industrie geworden. Organisch-chemische Forschungen waren es, die weite Länderstrecken dem Getreidebau zurückgegeben haben, und welche uns zugleich die Mittel an die Hand geben, die Fruchtbarkeit des Bodens zu erhöhen; aber Forschungen auf demselben Gebiete sind es auch, welche insofern von der grössten Wichtigkeit für die Vermehrung des lebendigen Capitals und daher für die gesammte Nationalökonomie geworden sind, als sie uns reichlich lohnende Erwerbsquellen da nachweisen, wo man es früher nur mit werthlosen Abfällen zu thun zu haben glaubte. Alte Lumpen und altes Papier waren uns früher nur als Materialien zur Papierfabrikation bekannt; aber von allen Seiten sucht man nach neuen Surrogaten, um der Nachfrage nach Papier genügen zu können, denn unter der Hand des Chemikers sind jene Abfälle das Material geworden zur Bereitung von Sauerkleesalz für die Färbereien, von Zucker für die Verbesserung der Weine und für die Branntweinbrännereien. Aus Fuselölen und aus ranzigen Fetten fabricirt der Chemiker künstliche Fruchtessenzen, aus Glycerin die ätherischen Oele der Cruciferen;

wohl wenige neue Entdeckungen haben aber in letzter Zeit ein so allgemeines Interesse erregt, wie die Darstellung von werthvollen Materialien für die Parfümerie, die Conditorei und namentlich für die Färberei aus den Produkten der Theerdestillation. Einige wenige im Laboratorium des Chemikers ausgemittelte Reaktionen liessen fast plötzlich zahlreiche neue Fabriken wie aus der Erde hervorwachsen, und in diesen wurden in den letzten Jahren Reihen von Thatsachen ermittelt, welche ihrerseits wieder als eben so viele Aufgaben für den Theoretiker zu betrachten sind.

Die Darstellung des Anilinroths wurde zuerst nur durch Einwirkung verschiedener Metallsalze auf das Anilin ausgeführt. Unter den vielen Veröffentlichungen, welche sich auf diesen Gegenstand beziehen, sind es nur wenige, welche sich mit der Theorie des Vorgangs selbst beschäftigen, und unter diesen müssen wir zunächst Béchamp's Untersuchungen*) hervorheben, welcher nicht allein — wie wir dies noch später darthun werden — einige Verhältnisse richtig ermittelte, sondern auch zuerst erkannte, dass in dem Anilinroth eine neue organische Base anzunehmen sei. In eine neue Phase traten die Untersuchungen über das Anilinroth, als später A. W. Hofmann**) jene Base, das

Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3$
im Hydratzustande darstellte und ihre Zusammensetzung, sowie ihr chemisches Verhalten ermittelte. Auffallend ist es, dass die Frage nach dem wichtigen Endprodukte alle andere Zwischenfragen, die der Weg nüchterner Forschung hätte eingeben müssen, so sehr in den Hintergrund drängen konnte. Die Frage: Was entsteht zunächst, wenn das Metallsalz mit Anilin zusammentrifft? — wäre eine sehr berechtigte gewesen, denn wir wissen ja, dass das Anilin ein Analogon des Ammoniaks ist, und dass letzteres beim Zusammentreffen mit Metallsalzen öfters eigenthümliche Verbindungen bildet. Diese Frage hatten wir uns in Folge unserer Untersuchungen über die metallhaltigen Ammoniumderivate gestellt, und der vierte Abschnitt enthält die Beantwortung derselben; sie lautet:

*) Compt. rend. Mai und Sept. 1860.

**) On the colouring matters produced from aniline. — Proc. of the royal soc. Vol. XII. No. 49. p. 2.

I. Wenn Anilin mit einem Metallsalz zusammengebracht wird, so bildet sich in sehr häufigen Fällen eine Metallanilverbindung.

Wir haben im vierten Abschnitt darauf aufmerksam gemacht, dass die Metallanilsalze bei höherer Temperatur eine Veränderung erleiden und dass in deren Folge eine gefärbte Verbindung entsteht. Es führt uns diese Erfahrung auf den zweiten Satz:

II. Erst bei der Zersetzung der Metallanilderivate durch höhere Temperatur entsteht neben anderen Verbindungen das Anilinroth.

Wir haben oben bereits angegeben, dass manche Metallanile nur sehr geringe Mengen von Farbstoff liefern, wir wissen aus der Technik, dass viele Metallsalze zur Darstellung des Anilinroths nicht angewandt werden können; andererseits wissen wir auch, dass bei Darstellung des Anilinroths mittelst Quecksilberoxydulnitrats sich reichliche Mengen von Quecksilber ausscheiden, dass nach Béchamp, Bolley und Schultz*) u. A. bei der Anwendung von Zinnchlorid dieses in Zinnchlorür verwandelt wird, und wir erhalten hieraus den dritten Satz:

III. Nur diejenigen Metallanilverbindungen, welche das Metall in einem der Reduktion fähigen Verbindungszustande enthalten, sind zur Erzeugung des Anilinroths geeignet.

Die Mengen der einzelnen Substanzen, welche man im Grossen anwandte, waren nicht geeignet, die Bildung von Metallanilsalzen erkennen zu lassen, oder die Frage nach den neben Anilinroth noch entstehenden anderen Verbindungen gehörig zu beantworten; von der Beantwortung der letzteren Frage hängen aber, wie man leicht begreift, alle Versuche zur Deutung des Vorgangs unmittelbar ab. Sobald wir in den Metallanilverbindungen feste Ausgangspunkte gewonnen hatten, konnten weitere Versuche zur Lösung jener Frage im kleineren Maassstabe angestellt werden.

Anilinroth mittelst Zinnchlorid und Quecksilberchlorid.

Von den Produkten, welche bei Zersetzung des Stannicanilchlorhydrats in der Hitze entstehen, sind uns zwei bereits im Voraus bekannt: salzzaures Rosanilin und Zinnchlorür. Wurde

*) Schweiz. polytechn. Zeitschrift 1861. p. 55. Gutachten über die Frage Fuchsin und Azaléin.

trocknes Stannicanichlorhydrat in Mengen von 5 bis 8 gr. zum Schmelzen erhitzt und die Temperatur so erhalten, dass möglichst wenig abdestillirte und sublimirte, so entstand eine durchfeuchtete, nahezu harzartige Masse, welche an Alkohol reichliche Mengen rothen Farbstoffes abgab. Der alkoholische Auszug war aber eben wegen des Farbstoffes zur Untersuchung auf andere Körper nicht wohl geeignet. Das Produkt der Umsetzung wurde daher in einem kleinen Bibra'schen Extraktionsapparate mit wasserfreiem Aether behandelt, welcher das salzsaure Rosanilin nicht auflöst. Die Masse war hierdurch viel consistenter geworden. Beim Verdunsten des Aethers blieb eine von einer öligen Flüssigkeit stark durchfeuchtete Salzmasse und es gelang mit Leichtigkeit das Salz als salzsaures Anilin, die ölige Flüssigkeit als reines Anilin zu erkennen. Behandelte man das Gemenge mit wenigen Tropfen Wassers, so löste sich das salzsaure Anilin und das Anilin schwamm in grossen Tropfen auf der Salzlösung. Der im Extraktionsapparate verbliebene Rückstand wurde nun mehrmals mit Weingeist ausgezogen und er zeigte nach dieser Behandlung keinen wesentlichen Gehalt an organischer Substanz mehr. In dem beim Abdampfen der alkoholischen Lösung bleibenden Rückstand glaubte ich nur salzsaures Rosanilin nebst etwas Zinnchlorür vor mir zu haben, aber ein sogleich angestellter Controllversuch lehrte, dass ich in demselben noch eine geringe Menge eines andern Körpers übersehen hatte. Waren Anilin und salzsaures Anilin die einzigen Nebenprodukte, so mussten sich dieselben durch vorsichtiges Erhitzen vollständig abdestilliren lassen. Man nahm also den Zersetzungsversuch in kleinen aus einer Glasröhre geblasenen Retörtchen vor und suchte die Temperatur so zu erhalten, dass bei noch nicht vollständiger Zersetzung sämmtlichen Materials, ziemlich viel Sublimat und Destillat erhalten wurde. Letztere wurden, nachdem der Bauch des Retörtchens abgesprengt worden, mit wasserfreiem Aether und dann mit absolutem Alkohol extrahirt. Hier blieb denn noch ein weisser chlorhaltiger Rückstand, der in seinen Reaktionen nichts besonders Auffallendes zeigte und der, wegen seiner geringen Menge und wegen der irrigen Meinung, es müsse dies eine chlorhaltige organische Substanz sein, sich zuerst der richtigen Diagnose entzog. Bei weiteren mit etwas grösseren Mengen angestellten Versuchen leitete indessen die

Löslichkeit in Wasser, die Sublimirbarkeit und namentlich das Verhalten gegen Alkalien bald darauf, dass es nichts Anderes sei, als — Salmiak, eine Verbindung, auf welche man bei Darstellung des Anilinrothes vorher noch nicht aufmerksam geworden war.*)

Wir anticipiren die Resultate späterer Untersuchungen und geben, auf dieselben verweisend, den weitem Satz:

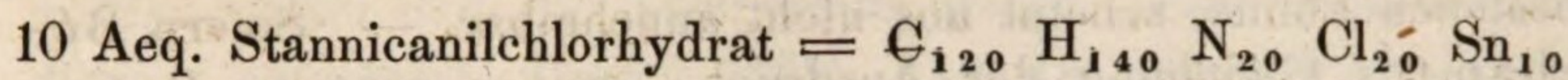
IV. Bei der Darstellung von Anilinroth aus Metallanilsalzen erleidet das Metall jedesmal eine Reduktion. Die Säure findet sich theils als Rosanilinsalz, theils als Anilinsalz, theils als Ammoniak-salz vor, und es tritt ausserdem noch freies Anilin auf; letzteres sofern und insoweit es sich nicht an sekundären Reaktionen theiligt.

Die Erfahrungen von Béchamp bezüglich der Reduktion des Metalls und der Persistenz der Säure finden in diesem Satze ihren Ausdruck. — Die zuletzt angebrachte Einschränkung bezüglich des Auftretens freien Anilins war schon durch die bei dem Stannosanilchlorhydrat angeführte Erfahrung, dass auch bei dessen Zersetzung geringe Mengen von Anilinroth entstehen, genügend gerechtfertigt. Weitere Belege werden später noch geliefert werden.

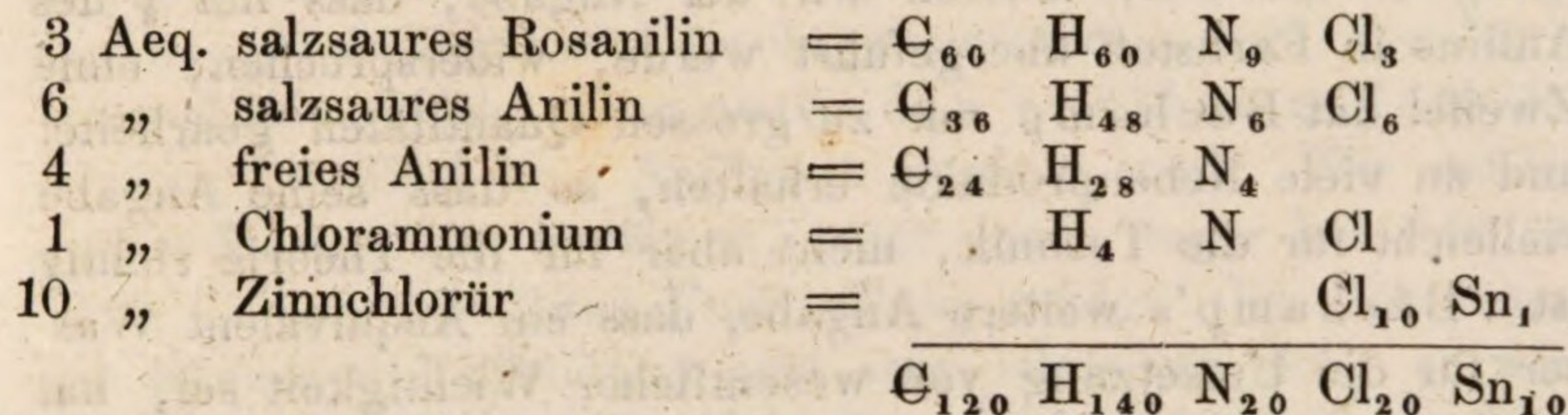
Die Zersetzung des Stannicanilsalzes findet unter Umständen statt, welche sich, bei Anwendung kleiner Mengen Materials, nicht wohl zu quantitativen Bestimmungen eignen. Die Gleichung, welche wir hier für die Zersetzung dieses Materials fol-

*) Etwa um die gleiche Zeit hat auch Bolley selbstständig diesen für die Theorie so interessanten Körper aufgefunden. Wir hatten unsere Untersuchungen Anfangs November 1862 angestellt; Mitte Januar übermittelten wir Herrn Balard unsere Notiz „Recherches sur les combinaisons anilométralliques etc., welche derselbe am 9. Februar (Compt. rend. LVI. p. 268) der Akademie vorlegte. Am 19. Februar theilten wir Herrn Bolley unsere Resultate mit, worauf derselbe so freundlich war, uns umgehend einen Abdruck aus dem bereits fertig gedruckten ersten Doppelheft des 8ten Bandes der schweiz. polytechn. Zeitschrift zugehen zu lassen. Der berühmte Technologe hatte, von ganz anderen Indicien geleitet, das Ammoniak im Grossen in den Waschwassern einer Fabrik aufgefunden, welche Anilinroth mittelst Arsensäure bereitet. Bolley hatte sich überzeugt, dass das von dieser Fabrik verarbeitete französische Anilin nur ganz schwache Spuren von Ammoniak enthalte. Ein Litre der Salzlösung, welche von der Zersetzung des Rohfuch-sins herrührte, lieferte 1,07 gr. Ammoniak. Vgl. Ueber einige praktische mit der Anilinfabrikation zusammenhängende Fragen a. a. O. VII. pag. 28. —

gen lassen, beruht ebenfalls auf der Analogie mit anderen genauer untersuchten Umsetzungen von Metallanilderivaten. Bei der Umwandlung zersetzen sich:



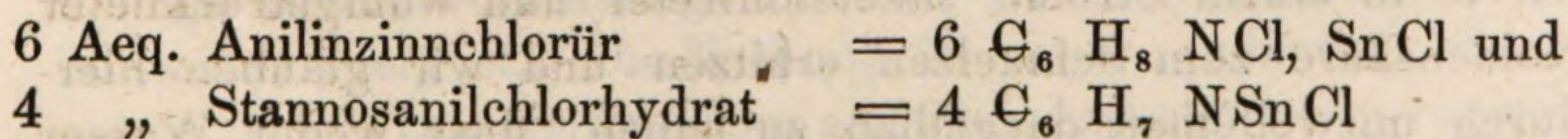
und liefern:



Diese Gleichung erlaubt uns den vierten Satz nun folgendermassen bestimmter zu fassen:

V. Bei der Umwandlung der Metallanilsalze wird mindestens die Hälfte des Anilins in Farbstoff übergeführt; mindestens $\frac{1}{20}$ des gesamten Stickstoffgehalts tritt als Ammoniaksalz auf. —

Jedenfalls sind wir geneigt anzunehmen, dass die hier gegebene Gleichung nur ein idealer Ausdruck für die Umwandlung ist und dass bei der Fabrikation im Grossen durch sekundäre Reaktionen noch andere Verbindungen entstehen. Wenigstens zeigen unsere Untersuchungen, dass alle Gleichungen, welche man bis jetzt für den fraglichen Vorgang gegeben hat, unhaltbar sind, sofern sie uns von den Nebenprodukten keine Rechenschaft geben. Béchamp hat das Verdienst, diese schwierige Frage zuerst einer wissenschaftlichen Untersuchung unterworfen zu haben; wir wollen auf den Sinn der von ihm gegebenen Gleichung nicht eingehen, denn es gehört letztere einem bereits überwundenen Standpunkte an; wir wollen aber hervorheben, dass nach unserer Gleichung Zinnchlorür, freies Anilin und salzsaures Anilin gerade in solchen Aequivalentverhältnissen auftreten, dass sie



bilden könnten und in diesem Falle würde man der Béchampschen Ansicht, dass in dem Produkt der Einwirkung die Elemente des Zinnchlorids enthalten seien „sans doute sous la forme d'une combinaison idéale Sn Cl, H Cl unie à l'aniline“ doch wieder irgend einen Sinn unterschieben können. Ge-

ringe Mengen der ersteren Verbindung krystallisirten in der That beim Eindampfen grösserer Mengen des alkoholischen Auszugs, dass aber die zweite bei der Zersetzungstemperatur bestehen könne, scheint uns nicht annehmbar. — Sofern Béchamp's Gleichung der Ausdruck „seiner genauen Bestimmungen“ sein soll, müssen wir der Angabe, dass nur $\frac{1}{3}$ des Anilins in Farbstoff übergeführt werde, widersprechen; ohne Zweifel hat Béchamp mit zu grossen Quantitäten gearbeitet und zu viele Nebenprodukte erhalten, so dass seine Angabe vielleicht für die Technik, nicht aber für die Theorie richtig ist. Béchamp's weitere Angabe, dass ein Aequivalent Wasser für die Umsetzung von wesentlicher Wichtigkeit sei, hat bereits von Seiten mehrerer Chemiker Widerspruch erfahren. Wir glauben, dass es beim Arbeiten im Grossen kaum möglich ist, das Zinnchlorid vor einer Wasseranziehung zu bewahren und wenn wir auch diesem Wasser keinen Einfluss auf die Reaktion selbst beimessen, so ist es doch geeignet zu erklären, warum das Rohfuchsin nach den übereinstimmenden Angaben mehrerer Chemiker beständig kleinere oder grössere Mengen von Zinnoxid enthält. Es ist übrigens bereits von Bolley hervorgehoben worden, dass, sofern überschüssiges Zinnchlorid vorhanden, wohl auch erst durch Behandlung mit Wasser Zinnoxid abgeschieden werde; ohne Zweifel ist demselben dann auch noch basisches Zinnchlorür beigemischt. — Einige Chemiker waren in Rücksicht auf das Auftreten von Oxydationsstufen des Zinns auch der Ansicht, dass vielleicht dem atmosphärischen Sauerstoff ein Einfluss auf die Fuchsinbildung zuzuschreiben sei.

Das Stannicanilchlorhydrat, eine vollkommen wasserfreie und nicht hygroskopische Verbindung, erlaubte uns über diese Punkte entscheidende Versuche anzustellen. Es ist uns nämlich gelungen, Anilinroth aus jenem Salze darzustellen, indem wir es in einem Strome sauerstofffreier und wohlgetrockneter Kohlensäure zum Schmelzen erhitzen und wir glauben hierdurch unzweifelhaft dargethan zu haben, dass weder Wasser noch atmosphärischer Sauerstoff für die Fuchsinbildung erforderlich ist.

Von den anderen im dritten Abschnitte beschriebenen Metallanilchlorhydraten sind es nur noch die Kupfer- und die Quecksilberverbindung, welche zur Fuchsinbildung geeignet

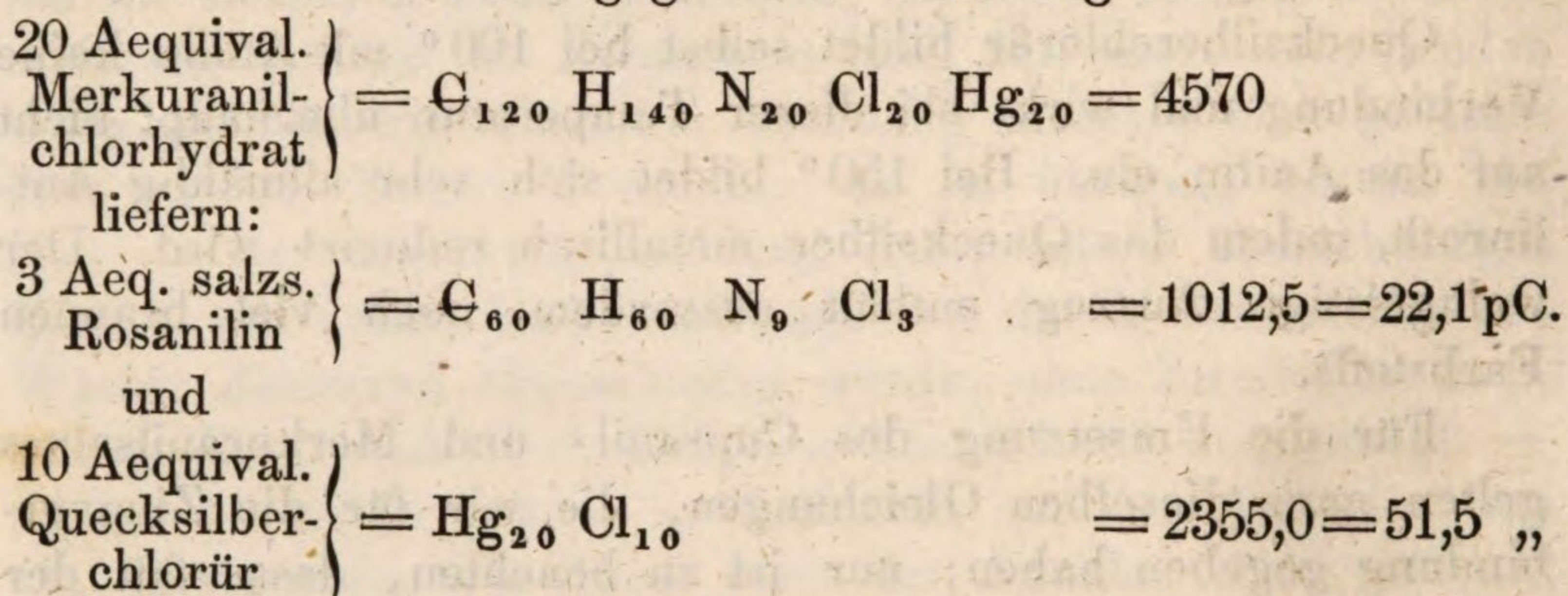
sind und bei beiden geht die Umwandlung bereits bei 100° vor sich. Die Angabe, dass ein Gemenge von Anilin Sublimat und Wasser erst dann Anilinroth bilde, wenn das Wasser verdampft sei und die Temperatur steige, darf nicht als ein Beweis aufgefasst werden dafür, dass das Quecksilberchlorid bei 100° keinen Farbstoff erzeuge. Das *post hoc ergo propter hoc* wird hier mit Unrecht angewandt, denn Bolley's Versuch beweist nur, dass unter den erwähnten Verhältnissen bei 100° kein Anilinroth erzeugt wird. Wir werden später Verhältnisse erwähnen, unter denen sogar bei weit höherer Temperatur keine Umwandlung erfolgt. Die Zersetzung der trockenen Verbindung geht sehr leicht vor sich; es wird dabei das Quecksilberchlorid in fast reines Chlorür übergeführt. Bolley's Angabe, dass dem Chlorür namhafte Mengen von Oxydul beigemengt seien, konnte für die besagte Temperatur und bei Vornahme des Versuchs in zugeschmolzener Röhre, nicht bestätigt werden.

Quecksilberchlorür bildet selbst bei 100° mit Anilin keine Verbindung und wirkt bei dieser Temperatur überhaupt nicht auf das Anilin ein. Bei 150° bildet sich sehr allmählig Anilinroth, indem das Quecksilber metallisch reducirt wird. Der weingeistige Auszug enthält ausserdem noch viel braunen Farbstoffs.

Für die Umsetzung des Cupranil- und Merkuranihsalzes gelten ganz dieselben Gleichungen, die wir für die Zinnverbindung gegeben haben; nur ist zu beachten, dass statt der 10 Aequivalente der diatomen Zinnverbindung hier 20 Aequivalente der monoatomen Kupfer- oder Quecksilberverbindung in Reaktion treten. Die Leichtigkeit, mit welcher die Umsetzung der trockenen Substanz im Wasserbade vor sich geht und der Umstand, dass das Produkt der Reaktion bei dieser Temperatur nicht in secundäre Umsetzungen eintritt, machte die Quecksilberverbindung zu einer quantitativen Bestimmung besonders geeignet. Die Methode für diese sowie auch für die später mittelst Quecksilbernitrat auszuführenden Bestimmungen ist eine sehr einfache. Die trockene Substanz wird in zugeschmolzener Röhre ein oder zwei Tage lang im Wasserbade erhitzt, um der vollständigen Zersetzung gewiss zu sein. Das Rohprodukt wird dann mit Weingeist ausgezogen und der Rückstand auf einem gewogenen Filter gesammelt; wo Quecksilber

in grösserer Menge metallisch reducirt worden, wird dieses für sich in einer kleinen Schaale gesammelt. Der weingeistige Auszug wird in einem leichten Kölbchen mit kurzem weitem Halse eingedunstet und gewogen; durch Digestion mit wenig kaltem Wasser werden endlich die Salze ausgezogen, der Rückstand zur Entfernung anhängenden Anilins mit etwas Aether gewaschen, getrocknet und durch Wägung der Verlust bestimmt. Man muss nach dieser Methode keine Uebereinstimmung erwarten, wie sie der Chemiker zu finden gewohnt ist. Es entsteht z. B. noch etwas schwerlöslicher violetter Farbstoff, der dem Metallsalz zum grossen Theil beigemennt bleibt; Chlorür und Nitrat des Rosanilins sind zwar in Wasser und namentlich in Salzlösungen sehr wenig löslich, aber ein kleiner Verlust findet doch immer statt u. s. w. Es sollten eben nach dieser Methode nur ungefähre Anhaltspunkte geliefert werden und für diesen Zweck hat sie sich genügend gezeigt.

Nach der von uns gegebenen Gleichung sollten:



Obige 4570 Theile Merkuranihsalz repräsentiren aber 1860 Theile = 40,7 pC. Anilin; es würden also 54,4 pC. desselben an salzsaurem Rosanilin erhalten werden müssen.

Es wurden zwei Versuche mit 9,08 gr. und mit 11,3 gr. angestellt und es wurde erhalten:

	I.	II.	Mittel.
an Calomel in Procenten	52,8	54,0	53,4
an Fuchsin in „	19,7	19,2	19,45
letzteres auf Anilin bezogen	48,4	47,2	47,8

Es muss bemerkt werden, dass die Masse bei Versuch II. mit wenigen Tropfen Anilin befeuchtet war.

Die Praxis, welche so häufig der Theorie vorausseilt und ihr öfters den Weg zeigt, wird sich in unserem Falle den von der Theorie geforderten Aequivalentverhältnissen, wenn auch

unbewusst, annähern, sobald in dieser Beziehung nicht noch, andere Umstände mitwirken und dieser Annäherung entgegen-treten. Die Mengen wasserfreien Zinnchlorids und Anilins (4,5 : 8), die man in der Technik anwandte*), ergeben einen ziemlichen Ueberschuss an Letzterem, aber es geschah dies ohne Zweifel zur Mässigung der so energischen Reaktion. In der That, da wo man mit gewässertem Zinnchlorid arbeitete**) und keiner so heftigen Reaktion begegnete, sind die angewandten Mengen den Aequivalentverhältnissen viel entsprechender. Als das Verhältniss, welches das beste Resultat liefert, finden wir 4 Th. Anilin auf 3 getrockneten Zinnchloridhydrats angegeben, das Verhältniss $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} = 186$ zu $\text{SnCl}_2, \text{H}_2\text{O} = 147$ würde auf 4 Th. Anilin 3,16 Th. der Zinnverbindung verlangen.

Bezüglich der Fuchsinbereitung mittelst Sublimat liegen Angaben über empirische Verhältnisse von Guido Schnitzer***) vor. Er prüfte die Verhältnisse von 1 Th. Anilin zu 1, $1\frac{1}{2}$ und 2 Th. Sublimat und empfiehlt besonders das mittlere. Aber das Verhältniss $\text{C}_6\text{H}_7\text{N} = 93$ zu $\text{HgCl} = 136$ erfordert auf 1 Th. Anilin 1,46 Th. Sublimat, und es ist hierbei zu beachten, dass Schnitzer's Angaben sich auf nicht weiter gereinigten oder getrockneten käuflichen Sublimat beziehen, so dass hier $1 : 1\frac{1}{2}$ wohl gerade dem theoretisch verlangten Verhältniss entsprechen werden.

Die im Vorhergehenden besprochenen und alle analogen Fälle lassen sich auf den Satz zurückführen:

VI. Wird die Bereitung des Anilinroths mittelst Chlor-, Brom- oder Jod-Metallen ausgeführt und werden diese Letzteren dabei in niedrigere Verbindungsstufen verwandelt, so ist auf je ein Aequivalent Anilin ein Aequivalent Chlor, Brom oder Jod anzuwenden.

Anilinroth mittelst Quecksilbernitrat.

(Azaléin.)

Das Merkurilanilnitrat zersetzt sich noch viel leichter, als das Chlorhydrat, nämlich schon bei 80° ; das dem Oxydul ent-

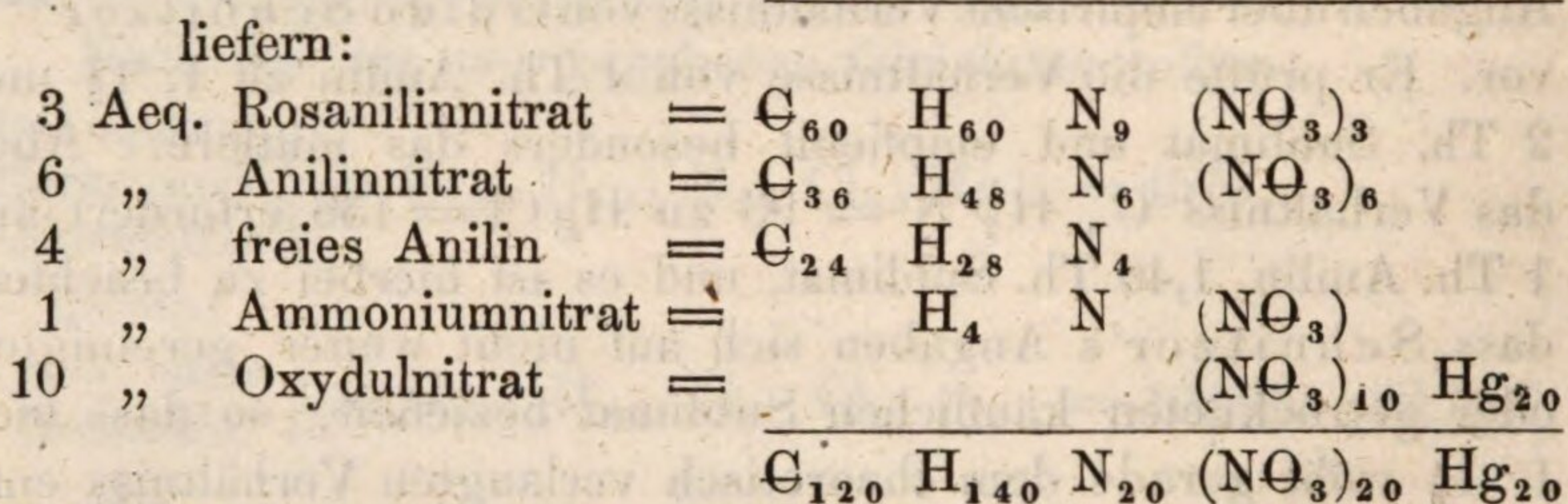
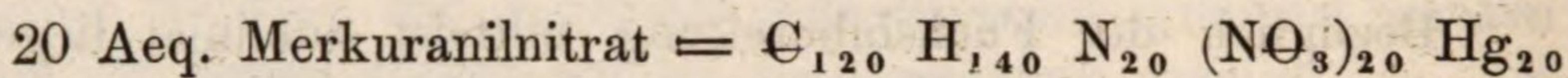
*) Persoz, de Luynes et Salvétat. Ann. du Conserv. des arts et métiers 1860.

**) R. A. Broomann. Rep. of patent-inventions. Aug. 1860. pag. 112.

***) Chem. Centralblatt 1861. p. 636.

sprechende Salz scheidet allmählich schon bei mittlerer Temperatur Quecksilber aus. Beide Salze sind zur Darstellung des Anilinroths im Grossen angewandt worden, ersteres von Gerber-Keller*) in Mühlhausen (Elsass), letzteres von C. D. Perkin**) in England und von A. Schlumberger.***)

Die Gleichung, welche wir oben für die Umsetzung des Stannicanilchlorhydrats gegeben haben, lässt sich unmittelbar auf die sogenannten Sauerstoffsalze übertragen, sofern deren Wirkung nicht durch den Umstand bedingt ist, dass sie bei höherer Temperatur Säure abgeben und diese erst auf das Anilin verändernd wirkt. Letzteres könnte z. B. bei dem Antimonnitrat der Fall sein. Die folgende Gleichung für die Umsetzung des Merkurilanitnitrats ist also wiederum der Typus für eine grosse Reihe von Umsetzungen:



Die qualitative Nachweisung und die quantitative Bestimmung der einzelnen Verbindungen geschah wieder ganz nach den früher dargelegten Methoden. Die Nachweisung des Ammoniumnitrats, resp. dessen Trennung vom salpetersauren Anilin wurde mittelst Aetheralkohol ausgeführt, welcher zuerst mit Ammoniumnitrat gesättigt worden war, und man vergass hierbei nicht zuerst den Nachweis zu liefern, dass diese Lösung auf Zusatz von etwas Anilin oder Anilinnitrat oder beider von der sehr geringen Menge gelösten Ammoniaksalzes nichts ausscheidet. Der nicht in Weingeist lösliche Theil der Rohmasse besteht fast ganz aus Quecksilberoxydulnitrat, vermischt mit sehr wenig metallischem Quecksilber und etwas violettem Farbstoff.

*) Rép. de chim. appl. II. p. 52, 300, 803.

**) daselbst II. p. 303.

***) daselbst II. p. 113 und 304.

Der Umstand, dass dieser Rückstand beim Erhitzen schwach verpuffte, liess uns denselben noch genauer untersuchen. Er wurde eine halbe Stunde mit Schwefelsäure digerirt, die Masse mit Wasser verdünnt und die Lösung abfiltrirt; sie war tiefgelb gefärbt. Nach dem Neutralisiren mit Ammoniak bildeten sich alsbald lange glänzende Nadeln, welche sich bei weiterer Untersuchung als das Ammoniaksalz der Pikrinsäure auswiesen. Da die ursprüngliche Masse an Weingeist keine Pikrinsäure abgiebt, so muss dieselbe als Pikrat, wahrscheinlich als Quecksilberpikrat, darin enthalten sein. Ihre Menge ist nur gering und sie verdankt ihre Entstehung ohne Zweifel irgend einer secundären Reaktion, oder mehreren aufeinanderfolgenden Reaktionen.

Nach der gegebenen Gleichung sollte aus 5100 Theilen Merkuranilnitrat 2620 Th. Rückstand = 51,4 pCt. und 1092 Theile Rosanilinnitrat = 21,4 pCt. erhalten werden; da jene 5100 Th. Merkuranilnitrat 1860 Th. Anilin repräsentiren, so müsste man 58,7 pCt. des Anilins an Farbstoff erhalten. Bei einem mit 10,26 gr. angestellten Versuch erhielten wir 53,1 pCt. Rückstand und 19 pCt. Azaléin; auf Anilin bezogen, würde dies 52,2 pCt. Farbstoff betragen. Statt vieler anderen Fehlerquellen wollen wir nur an die Bildung von Pikrinsäure und von schwerlöslichem violettem Farbstoff erinnern. Uebrigens werden wir alsbald einzugestehen haben, dass der Fehler unserer Analyse sich noch um ein Weniges vergrössert. Wir lernen aus dem eben Dargelegten, dass obiger Satz VI. sich unmittelbar auch auf Sauerstoffsalze übertragen lässt; nur müssen wir denselben folgendermassen aussprechen:

VII. Wird die Bereitung des Anilinroths mittelst sog. Sauerstoffsalzen ausgeführt und werden diese dabei in niedrigere Verbindungsstufen verwandelt, so erfordern je zwei Aequivalente Anilin ein Molekül sog. wasserfreier Säure + ein Molekül Sauerstoff.

Es sind hierbei die Moleküle gleich N_2O_5 , SO_3 , As_2O_5 etc. gesetzt und man weiss, dass nach der Wasserstoffsäuretheorie $N_2O_5 + O$, $SO_3 + O$ etc. gleichen chemischen Wirkungswerth wie Cl_2 , Br_2 etc. besitzen.

Zur Bereitung des Anilinroths mittelst Metallsalzen ist unter den in so grosser Anzahl vorgeschlagenen und nun durch die Arsensäure meist verdrängten Methoden diejenige mittelst Quecksilbernitrat gewiss noch eine der besseren, sobald sie

rationell ausgeführt wird. Wir wissen nicht, warum man sich in der Technik vorzugsweise dem Oxydulsalz zugewandt hat; wir müssen dessen Anwendung als irrationell bezeichnen und werden sogleich nachweisen, dass eine gewisse Menge Quecksilber als Oxydsalz angewandt in derselben Operation nahezu doppelt so viel Anilin umzuwandeln vermag, als dieselbe Menge in Form von Oxydulsalz angewandt. Wir haben oben angegeben, dass dem rückständigen Quecksilberchlorür sehr wenig metallisches Quecksilber beigemischt sei. Wodurch entsteht dieses? Ohne Zweifel durch die secundäre Reaktion des bei der primären Reaktion frei werdenden Anilins auf das gebildete Oxydulsalz. In diesem Falle muss aber noch eine weitere geringe Menge Anilinroths erzeugt werden und dieser Umstand ist es, welcher den Fehler der vorhergehenden quantitativen Bestimmung noch um sehr wenig vergrößert. Wir mussten durch diese Verhältnisse auf den Versuch geführt werden, Merkur-anil-nitrat unter Zusatz einer der darin bereits enthaltenen gleichen Menge Anilins der Zersetzung zu unterwerfen, und es musste dann erwartet werden, dass sämtliches Quecksilber zu Metall reducirt werde und wir die doppelte Menge Anilinroths erhielten.

Der Versuch wurde nur mit 4,33 gr. Merkur-anil-salz angestellt und entsprach nahezu den Erwartungen. Das Quecksilber war fast gänzlich metallisch reducirt, die Menge des schwerlöslichen violetten Farbstoffs war etwas vergrößert, ebenso aber auch die Abweichung bezüglich der Menge des gebildeten Anilinroths.

	Berechnet.	Gefunden.
Rückstand in pCt.:	39,2	41,3
Farbstoff in pCt.:	42,8	35,0
letzterer auf Anilin bezogen:	58,7	48,0

Die Masse war beim Oeffnen der Röhre viel weicher als bei dem vorigen Versuch und es war hieraus, sowie aus der noch vorhandenen geringen Menge von Quecksilbernitrats zu entnehmen, dass die Zersetzung nicht ganz vollständig stattgefunden hatte; dies erklärt zugleich den grösseren Ausfall in der Menge des Farbstoffs. Angesichts des nicht vollkommen stimmenden Resultats, könnte diesem Versuche vielleicht

der Einwurf gemacht werden, dass das überschüssig zugesetzte Anilin hier etwa nur als Lösungsmittel für die Produkte der Umsetzung wirke und durch diesen Umstand eine grössere Ausbeute ermögliche. Die stärkere Durchfeuchtung der Rohmasse könnte, als zu Gunsten dieser Ansicht sprechend, betrachtet werden. Dieser Einwurf enthielte zwei Behauptungen, eine affirmirende: das Anilin dient als Lösungsmittel — und eine negirende: es nimmt keinen Antheil an der Bildung des Anilinroths. Beide wollen wir zurückzuweisen suchen.

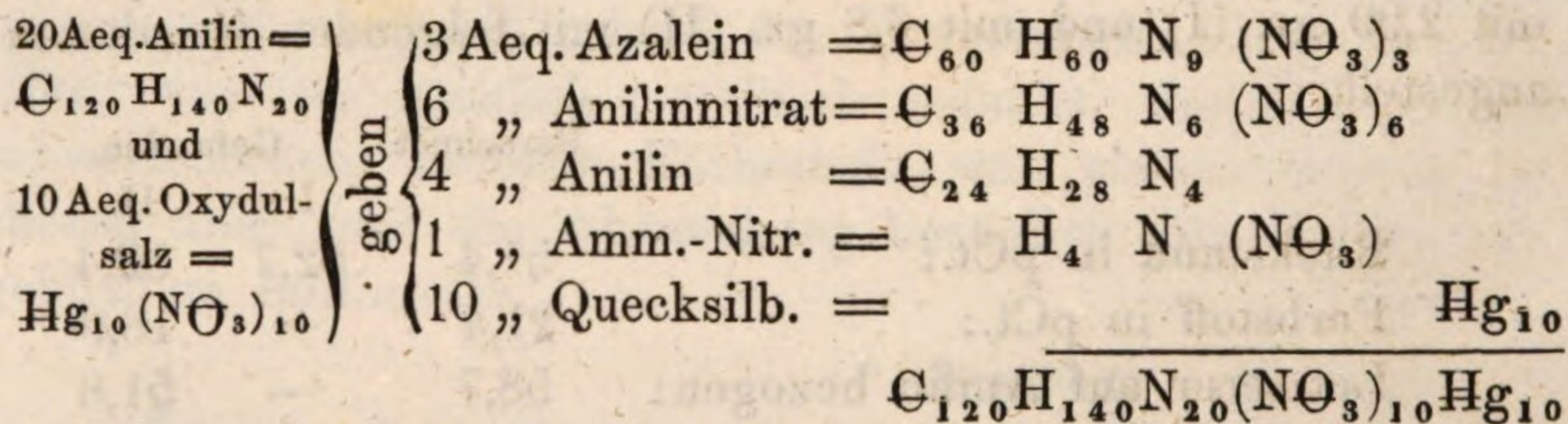
Da nicht anzunehmen wäre, dass hier nur das Anilin als ganz specifisches Lösungsmittel wirkte, so müsste bei Anwendung eines anderen Lösungsmittels ein ähnliches Resultat erhalten werden. Wir durften hier keinen Weingeist wählen, weil dann der Einwurf übrig geblieben wäre, derselbe wirke dadurch, dass er bei der Temperatur des Wasserbads einen starken Dampfdruck ausübe; wir dürfen nicht — was wir am liebsten gethan hätten — die höher siedenden Antheile des Theeröls benutzen, weil dann erst der Beweis zu liefern gewesen wäre, dass diese sich nicht durch irgend welchen Prozess theilweise in eine organische Base umwandeln. Wir nahmen also reinen Amylalkohol, von welchem nach Beendigung des Versuchs mit Leichtigkeit nachzuweisen war, dass er eine Veränderung nicht erlitten habe. Es wurden zwei Versuche mit 2,99 gr. (I) und mit 6,8 gr. (II) mit folgenden Resultaten angestellt:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
Rückstand in pCt.:	51,4	52,7	52,4
Farbstoff in pCt.:	21,4	—	18,9
Letzterer auf Anilin bezogen:	58,7	—	51,8

Vergleicht man diese Bestimmung mit derjenigen, bei welcher das trockene Salz angewandt wurde, so findet man, dass die Gegenwart des Lösungsmittels eher einen ungünstigen als einen günstigen Einfluss auf die Ausbeute ausübt, obwohl wir bei den, nach Begriffen des analytischen Chemikers, grossen Abweichungen auf solche kleine Differenzen gar keinen Werth legen wollen. Immerhin muss hier bemerkt werden, dass bei diesem Versuch kaum metallisches Quecksilber auftrat; das violette Nebenprodukt war vermindert, Pikrinsäure in geringer Menge nachweisbar. — Wir schliessen aus diesem Versuch,

dass auch das Anilin nicht bloss als Lösungsmittel wirke, und wenn auch hieraus schon hervorgeht, dass es sich dann an der Umsetzung betheiligt habe, so müssen wir doch die negirende Behauptung des Einwurfs noch durch die folgende Betrachtung entkräften. Das Merkur-anil-nitrat enthält 36,5 pCt. Anilin; beachtet man nun, dass bei der Umsetzung des Salzes neben geringeren Mengen anderer Phenylkörper und von Ammoniak noch eine namhafte Menge Anilinnitrat auftritt, dass ausserdem die Methode der Analyse selbst einen Verlust bedingt, so ist nicht wohl einzusehen, wie man 35 pCt. Farbstoff erhalten könnte, wenn sich nicht das zugesetzte Anilin an der Bildung des Farbstoffs betheiligte. Es muss also das überschüssig zugesetzte Anilin zum grossen Theil in Anilinroth umgewandelt worden sein.

Wir haben bereits früher angeführt, dass das Merkurosanil-nitrat eine äusserst unbeständige Verbindung ist; mit dem Quecksilberjodür konnten wir ein Metallanilderivat gar nicht darstellen. Es zersetzt sich nichtsdestoweniger bei geringer Erwärmung mit dem Anilin unter Abscheidung von Quecksilber. Wir lassen es dahingestellt, ob sich hierbei vorübergehend ein Metallanilsalz erzeugt*) und geben für die Umsetzung des Anilins mit diesen Oxydulsalzen die folgende Gleichung:



Die Umsetzung ist analog für das Jodür und vielleicht für die Oxydulsalze anderer Metalle. Wir formuliren sie in dem Satze:

*) Auch Quecksilberjodid wird beim Erwärmen mit Anilin sehr leicht zersetzt und hier ist die intermediäre Bildung eines Merkur-anils nachweisbar. Nachdem man es kurze Zeit im Wasserbade erwärmt hat, entsteht nämlich eine hellgelbe Substanz, welche sich später in Rosanilinsalz umsetzt. Diese gelbe Substanz zeigte sich aus Quecksilberjodid, -jodür und -Anilid bestehend. Wurde das Gemenge ausgepresst, getrocknet und für sich erhitzt, so entstand Anilinroth.

VIII. Wird die Bereitung des Anilinroths mittelst Metallsalzen ausgeführt, und werden diese dabei in erster Reaktion*) metallisch reducirt, so erfordern je vier Aequivalente Anilin entweder zwei Aequivalente Chlor, Brom, Jod etc. oder ein Molekül sog. wasserfreier Säure + ein Molekül Sauerstoff.

Wir glauben indessen, dass dieser Satz noch weiterer Bestätigung bedarf.***) — Verbinden wir die Sätze VII. und VIII., so ergiebt sich uns als rationellste Methode zur Bereitung des Anilinroths mittelst Quecksilbernitrats die Vorschrift: Man vermische eine ziemlich concentrirte und möglichst säurefreie Lösung von Quecksilberoxydnitrat (NHgO_3), deren Gehalt aräometrisch zu ermitteln wäre, mit zwei Aeq. Anilin auf je ein Aeq. des neutralen Quecksilbersalzes und erhitze die wohl durcheinander gearbeitete Masse etwa zwölf Stunden lang auf höchstens 100° . —

In der Literatur finden wir bezüglich der Ausbeute nur die Angabe von Gerber-Keller, dass nach seiner Methode 50—54,5 pC. des Anilins an reinem Azaléin erhalten würden. Wir müssen gestehen, Gerber-Keller hat sehr gut, ja ganz unbegreiflich gut gearbeitet. Nach dem Verhältniss $\text{NHgO}_3 = 162$ zu $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} = 186$ sollten 7 Theile Quecksilbersalz höchstens 8,05 Theile Anilin erfordern; Gerber-Keller nimmt 10 Thle. Anilin, er erhält namhafte Mengen violetter und harziger Körper und dennoch 50—54,5 pC. Azaléin. Aber noch mehr, Gerber-Keller nimmt trockenes gepulvertes Quecksilbernitrats; das Resultat wird hierdurch noch räthselhafter, denn der Che-

*) Bei der Erhitzung von Quecksilberjodid mit Anilin wird das Quecksilber ebenfalls metallisch reducirt, aber erst in secundärer Reaktion. Die primäre Reaktion ist hier die Umwandlung in Jodür. Hieraus ist ersichtlich, welchen Sinn wir dem Ausdruck „in erster Reaktion“ beilegen.

**) Nach Persoz, de Luynes et Salvétat soll bei Anwendung von Quecksilberoxydulnitrat ein grosser Theil des Quecksilbers metallisch reducirt werden, ehe sich Anilinroth bildet. Es wäre also möglich, dass zuerst wieder Merkur-anilin-nitrat entsteht und dieses sich dann auf gewöhnliche Weise umwandelt. In diesem Falle würde Satz VIII. wegfallen und die Umwandlung bei Oxydulsalzen wieder nach Satz VII. erfolgen. Wir müssen die Angabe der genannten Forscher mit um so grösserer Vorsicht aufnehmen, als nach diesem Bildungsprozesse unsere Analyse etwa 2 pCt. Ueberschuss an Farbstoff geliefert hätte. Auch müsste dann schliesslich immer noch eine namhafte Menge unzersetzten Quecksilbernitrats vorhanden sein.

miker weiss, dass neutrales Quecksilberniträt sich kaum in ein trocknes Pulver überführen lässt, ohne die Hälfte oder $\frac{2}{3}$ der Salpetersäure zu verlieren. Möglicherweise wären also nur die Hälfte oder noch weniger von jenen 7 Theilen wirklich wirksam auf einen grossen Ueberschuss an Anilin, und dennoch 50—54,5 pC. Ausbeute.*) Wir wiederholen, es ist ganz ungreiflich gut gearbeitet und wir können es uns nur so erklären, dass wir annehmen, Gerber-Kellers reines Azaléin sei entweder eine Paste oder eine noch sehr gemengte feste Handelswaare gewesen.

Rosanilinnitrat.

Nach der im Vorhergehenden gegebenen Theorie wäre das sogenannte Azaléin nicht ein blosses Oxydationsprodukt $C_{12}H_{14-n}N_2O$ des Anilins, es wäre kein nitriertes Derivat irgend eines Polyanilins, sondern es wäre weiter nichts als Rosanilinnitrat. Es wird dies kaum mehr auffallen, denn Hofmann's Arbeit über das Anilinroth liessen diese Wahrscheinlichkeit bereits vermuthen. Hofmann giebt uns aber sonderbarer Weise gerade über diese Verbindung gar keine Angaben, und wir mussten uns daher dadurch controliren, dass wir die Eigenschaften von nach anderen Methoden dargestelltem Rosanilinnitrat vergleichend studirten. Wir stellten es nach zwei Methoden dar: durch Zersetzen von Rosanilinchlorhydrat mittelst Silbernitrat und durch Neutralisiren von Rosanilinhydrat mit Salpetersäure in weingeistiger Lösung. Die auf diese Weise erhaltenen Produkte zeigen aber ganz dieselben Eigenschaften wie die mittelst Quecksilberniträt dargestellte Verbindung.

Das Rosanilinnitrat bildet eine krystallinische Masse; wohlausgebildete Krystalle zu erhalten, ist mir, da ich nur mit kleinen Mengen arbeitete, nicht gelungen. Obwohl das Salz ziemlich hygroskopisch ist, löst es sich doch nur in sehr ge-

*) Nach den Sätzen VI. VII. und VIII. würde bei den basischen Salzen das die Basicität bedingende Metalloxyd als unwirksam zu betrachten sein. Wir waren hierdurch veranlasst, Versuche mit gelbem gefälltem Quecksilberoxyd anzustellen. Es wird durch Anilin schon im Wasserbade zu Oxydul und zu Metall reducirt. Zieht man die Masse dann mit Weingeist aus, so erhält man eine tiefbraune Lösung, welche zwar durch Säuren rothbraun wird, aber kein Anilinroth liefert.

ringer Menge in Wasser auf. Leicht löslich ist es dagegen in Weingeist, Holzgeist und Amylalkohol; diese Lösungen besitzen eine etwas ins Violette ziehende rothe Farbe. Trocknet man das Salz bei höherer Temperatur, so verliert es Salpetersäure und verwandelt sich in ein in Weingeist vollständig lösliches Gemenge von Rosanilinhydrat mit salpetersaurem Rosanilin. Es scheint, dass Bolley und Schulz ein derart verändertes Präparat analysirt haben. Sie fanden für Azaléin, nach der Methode von Gerber-Keller dargestellt:

	C	H	N	O
in 100 Theilen:	72,6	5,5	14,2	7,47
Wir vertheilen den Sauerstoff auf Azaléin und auf das Molekül Wasser des Rosanilinhydrats	29,0	2,7	6,8	7,74
Rest	43,6	2,8	7,4	
Auf Procente berechnet =	81,0	5,2	13,8	= 100
C ₂₀ H ₁₉ N ₃ verlangt:	80,0	6,2	13,8	= 100

Bolley und Schulz analysirten also im Gemenge von

43 Theilen Rosanilinnitrat und

57 „ Rosanilinhydrat.

Die Analysen von Schneider*) scheinen sich dagegen auf ein nur wenig verändertes Salz zu beziehen. Er fand im Mittel von drei ziemlich gut übereinstimmenden Analysen

C	H	N	O
67,7	6,2	17,0	9,1 = 100

Sehen wir von dem Sauerstoff ab, auf welchen sich alle Fehler häufen und setzen wir den Kohlenstoff = 100, so erhalten wir hieraus das Verhältniss von

$$\text{C} : \text{H} : \text{N} \\ = 100 : 9,1 : 25,1$$

Das berechnete Verhältniss ist

$$= 100 : 8,4 : 23,3$$

Wir haben noch darzuthun, dass die violettrothe Farbe der Lösung dem Rosanilinnitrat eigenthümlich ist und dass dieselbe nicht von einer Verunreinigung durch den zugleich entstehenden schwerlöslichen violetten Farbstoff herrühre. Letzteres wurde nämlich da behauptet, wo man durchaus Gründe

*) Compt. rend. LI. p. 1087.

finden wollte, um die Verschiedenheit des mittelst Zinnchlorids und mittelst Quecksilbernitrats erhaltenen Farbstoffs zu leugnen.

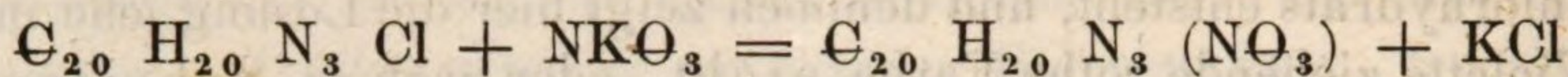
Versetzt man von zwei gleichen Lösungen käuflichen Rosanilinacetats unter sonst gleichen Umständen, die eine mit wenigen Tropfen ziemlich verdünnter Salpetersäure, so wird man sogleich bemerken, dass diese letztere Lösung im Vergleich zu der anderen jenen Stich ins Violette angenommen hat. Man bemerkt es besonders deutlich beim Umschütteln. Trotz der Verdünnung der Säure und der geringen Menge derselben könnte man aber hier doch vielleicht eine oxydirende Wirkung vermuthen. Wir haben also den Versuch so angestellt, dass eine verdünnte Salpetersäure erst sehr allmählig entsteht. Wir versetzten von beiden Lösungen die eine mit wenigen Tropfen reinen Salpeteräthers, der sich bekanntlich in verdünnter wässriger Lösung allmählich zersetzt. Schon nach 24 Stunden war in dem einen Gefäss die violettrothe Farbe deutlich, nach zwei Tagen war sie unverkennbar. Zu diesem Versuch muss man die Lösungen nicht zu concentrirt anwenden. Ein deutliches aber nicht vorwurfsfreies Resultat gab auch der Versuch, bei welchem von zwei Lösungen von Rosanilinchlorhydrat in verdünntem Weingeist die eine durch Silbernitrat nahezu zersetzt wurde. Das Resultat ist deshalb kein entscheidendes, weil hier das niederfallende Chlorsilber einen ziemlichen Theil des Farbstoffs mit sich niederreisst. Um so conclusiver ist dagegen der folgende Versuch. Von gleichen Volumen einer Lösung von Rosanilinhydrat wurde die eine mit Essigsäure, die andere mit Salpetersäure nahezu gesättigt. Das Violettrothe der salpetersauren gegenüber dem reinen Roth der essigsauren Lösung ist hier selbst bei ziemlicher Verdünnung noch deutlich erkennbar, besonders wenn man die Lösungen in zwei Probierröhrchen giesst, deren Oeffnung verschliesst und nun durch Umdrehen die Lösungen an den Wänden herablaufen lässt. Aber die Differenz war selbst dann noch unverkennbar, als ich der essigsauren Lösung etwas Anilinviolett zugesetzt hatte und es ist damit zugleich der Beweis geliefert, dass eine Verunreinigung durch Violett nicht die Ursache der Färbung sein kann, denn der bei Zersetzung des Merkurilanitrats nebenbei entstehende violette Farbstoff löst sich selbst in Weingeist nur wenig mit mehr grauviolletter Farbe auf. Er wird also umsoweniger da von

Einfluss sein können, wo das intensive Anilinviolett ohne Wirkung ist. Wir wollen übrigens noch anführen, dass jenes violette Nebenprodukt auch bei der Zersetzung des Merkur-anil-chlorhydrats entsteht, und dennoch zeigt hier die Lösung jene ins Violette ziehende rothe Farbe nicht, oder nach G. Schnitzer nur dann, wenn man gleiche Theile Sublimat und Anilin anwendet; aber bei diesem Ueberschuss an Letzterem entsteht wirkliches Anilinblau.

Die Rosanilinverbindungen sind bekanntlich in Salzlösungen noch viel weniger löslich als in reinem Wasser, und man bedient sich dieses Verhaltens, um die Farbstoffe aus ihren Lösungen auszufällen. Bei einer späteren Darstellung von Rosanilinchlorhydrat hatten wir etwa einen Litre einer heissen Lösung des ungereinigten Salzes in sehr schwachem Weingeist mit Salpeter ausgefällt, den möglicherweise mitgerissenen Salpeter durch kaltes Wasser ausgewaschen und nun das Produkt in Weingeist aufgelöst. Es fiel uns die violettrothe Farbe dieser Lösung auf und veranlasste uns zu Untersuchungen darüber, ob hier nicht der Salpeter in ähnlicher Weise wirke, wie in einem früheren Versuche das Silbernitrat und ob nicht überhaupt mit der Ausfällung durch Salzlösungen irgend eine Veränderung der Farbstoffe verbunden sei. *) Wir haben über diesen Punkt einige qualitative Versuche mit denjenigen Salzen angestellt, welche fast ausschliesslich zur Fällung angewandt werden, nämlich mit Kochsalz und Salpeter. Der in der Note erwähnte Versuch von Bolley bezieht sich auf eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Rosanilinchlorhydrat, welche durch Versetzen mit Salpeter ein sauerstoffhaltiges Produkt lieferte. Wir haben nun gefunden, dass eine Umwandlung auch in neutralen Lösungen stattfinden kann. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt dieselbe kaum ein, bei 40—50° wird dieselbe bereits merklich und beim Siedepunkte kann sie

*) Bolley gebührt das Verdienst, bereits 1861 zuerst auf die Umwandlung bei der Ausfällung aufmerksam gemacht zu haben. Dieser vereinzelte Versuch war mir unbekannt geblieben und erst in letzter Zeit gelangte ich durch Herrn Bolley's freundliche Zuvorkommenheit zu dessen Kenntniss. Unsere Versuche stellen also nur die Verhältnisse etwas genauer fest.

sich auf einen ziemlich bedeutenden Antheil der Verbindung erstrecken. Aber es wird auch nicht allein das Rosanilinchlorhydrat durch Kochen mit Salpeter in Nitrat übergeführt:



sondern es findet auch die umgekehrte Zersetzung statt, wenn man Rosanilinnitrat mit Chloralkalilösungen einige Zeit kochen lässt. Die Ueberführung des Chlorürs in Nitrat geht übrigens viel leichter und, wie es scheint, in verhältnissmässig reichlicherer Menge vor sich, als umgekehrt die Umwandlung des Nitrats in Chlorür. Bolley ist es gelungen, das Chlor bis auf eine geringe Menge auszutreiben, als er mit sauren Lösungen arbeitete; in neutralen Lösungen ist mir eine auch nur annähernd vollständige Umwandlung nie gelungen. *)

Die eben erwähnten Verhältnisse erklären es, wieso man bei den verschiedenen Analysen von Fuchsin und Azaléin sowohl qualitativ als quantitativ zu so abweichenden Resultaten gelangen konnte. Wir wollen statt der vielen Fälle nur einen Fall näher betrachten, einen Fall, welcher gerade geeignet schien, um die schon vorhandenen Widersprüche noch zu vermehren. Durch die Analysen von Béchamp war ein chlorfeies, durch diejenigen von Gerber-Keller, Bolley und Schulz ein sauerstofffreies Fuchsin bekannt geworden. Die letztgenannten Chemiker stellten daher nochmals Anilinroth mittelst Zinnchlorids dar, fällten es aus der Lösung mittelst Salpeter und fanden nun in diesem Präparate Sauerstoff und Chlor. Ohne Zweifel war das von Bolley und Schulz analysirte Fuchsin ein solches durch die Ausfällung mittelst Salpeterlösung erzeugtes Mischprodukt gewesen, welches aber noch etwas Wasser und Salze enthielt. Es geht dies zur Genüge aus folgender Berechnung hervor, bei welcher wir wiederum von dem Sauerstoff, als sämtliche Fehler der Analyse einschliessend, Umgang nehmen wollen. Die Analyse ergab in Procenttheilen:

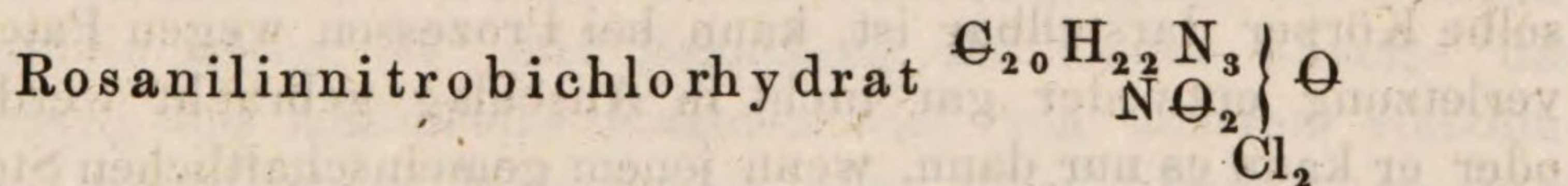
*) Die genannten Umstände lassen auf die Existenz von mehrsäurigen Rosanilinsalzen schliessen, welche den mehrsäurigen Salzen der ebenfalls triatomen Kobaltbasen vergleichbar wären.

	C	H	N	Cl	O
	64,23	5,46	12,49	7,12	10,70
Wir ziehen sämmtliches Chlor als Rosanilinchlorhydrat ab =	47,70	4,03	8,33	7,12	—
Rest =	16,53	1,43	4,16	—	—
Wir setzen den Kohlenstoff = 100 und erhalten das Ver- hältniss =	100	8,6	25,1		
Rosanilinnitrat verlangt . =	100	8,4	23,2		

Berechnen wir für den Rest den ihm als Azaléin zukom-
menden Sauerstoffantheil und betrachten wir den dann noch
übrigen Sauerstoff als einen durch Verunreinigungen bedingten
Ausfall in der Analyse, so gelangen wir zu dem Resultat, dass
das von Bolley und Schulz analysirte Chlor und Sauerstoff
enthaltende Anilinroth bestand aus:

67,2 Th. Rosanilinchlorhydrat (Fuchsin)	
25,4 „ Rosanilinnitrat (Azaléin) und	
7,4 „ Wasser und Salzen	
100,0	

Von der für die möglicherweise darstellbare Verbindung



berechneten Zusammensetzung weichen obige Zahlen ziemlich
bedeutend ab.

Aus dem bisher Dargelegten ersehen wir, dass das Pro-
dukt der Einwirkung von Zinnchlorid auf Anilin (Fuchsin)
wesentlich verschieden ist von dem Produkte der Einwirkung
von Quecksilbernitrat (Azaléin) und dass sie nur das Gemein-
schaftliche zeigen, dass aus beiden der gleiche Körper (Ros-
anilinhydrat) dargestellt werden kann. Beide Stoffe können
ineinander übergeführt werden, aber zu diesem Zwecke bedarf
es der Einwirkung von Agentien, welche nicht bloss physika-
lisch wirken, sondern welche sich stofflich an der Umsetzung
betheiligen. Bekanntlich haben die Fuchsinfabrikanten Re-

nard Franc u. Co. in Lyon gegen den Azaléinfabrikanten Gerber-Keller in Mulhouse einen Prozess wegen Patentverletzung vor den französischen Gerichten anhängig gemacht: wir glauben, dass unsere Untersuchungen uns gestatten, einige leichte Streiflichter auf diesen nun schon drei Jahre anhängigen Prozess zu werfen. Man hat bereits von anderen Seiten her zur Genüge darauf aufmerksam gemacht, dass beide Stoffe verschieden zusammengesetzt seien und dass sie auch in ihren technischen Eigenschaften wesentlich von einander abweichen. Wenn man aber auch angegeben hat, dass die Bildung des Fuchsins auf einer Einführung von Chlor, diejenige des Azaléins auf einem Oxydationsvorgange beruhe und dass der Vorgang bei der Bildung ein gänzlich verschiedener sei, so müssen wir diesem Ausspruch entgegentreten. Beide Vorgänge lassen sich, nach unserer Theorie, auf einander zurückführen, aber eine wesentliche Verschiedenheit darf doch nicht übersehen werden, die nämlich, dass ein Aequivalent Zinnchlorid (SnCl_2) nur ein halbes Aequivalent Anilin in Farbstoff umwandelt, während ein Aeq. Quecksilberniträt ein Aeq. Anilin in Azaléin überführt und dass überdies dieses viel günstigere Resultat auch unter viel günstigeren äusseren Bedingungen erzielt wird. Der Umstand, dass aus zwei Verbindungen derselbe Körper darstellbar ist, kann bei Prozessen wegen Patentverletzung entweder gar nicht in Anschlag gebracht werden, oder er kann es nur dann, wenn jenem gemeinschaftlichen Stoffe an und für sich die Eigenschaften wesentlich zukommen, die den Werth jener Verbindungen ausmachen. Dies ist aber bei dem Rosanilinhydrat durchaus nicht der Fall; es ist schwer löslich, ungefärbt etc., kurz es kommen ihm an und für sich die Eigenschaften des Fuchsins und Azaléins nicht zu, sondern es erhält sie erst durch Zusatz anderer Verbindungen; diese anderen Verbindungen sind aber in unserem Falle fundamental verschiedene. Wollte man darin, dass aus mehreren Verbindungen durch Zersetzung derselbe Stoff erhalten werden kann, eine Klage auf Patentverletzung begründet erachten, so würde dies auf ganz eigenthümliche Consequenzen führen. Wie bei Darstellung der Anilinfarbstoffe vom Anilin, so geht man bekanntlich bei Darstellung der verschiedensten Chrompräparate vom käuflichen rothen Kaliumchromat aus und es lassen sich aus demselben sehr verschiedene grüne Verbin-

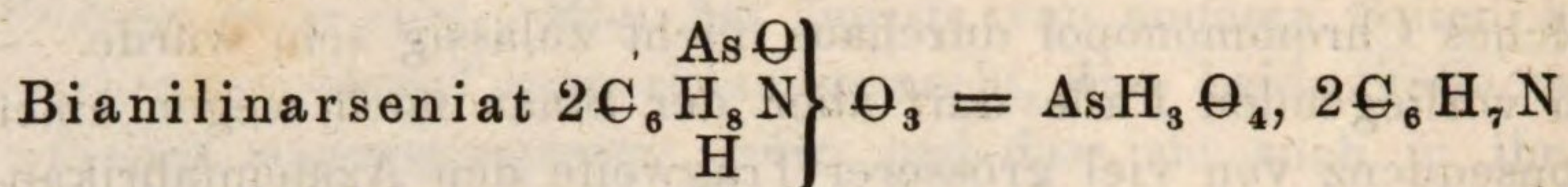
dungen darstellen. Unter Annahme des erwähnten Grundsatzes würde aber ein Patent, welches auf Erzeugung irgend einer grünen Chromverbindung ertheilt worden wäre, alle anderen Patente zur Erzeugung irgend welcher grünen Chromverbindung in sich einschliessen. Man sieht aber wohl ein, dass ein solches Chrommonopol durchaus nicht zulässig sein würde. — Im vorliegenden Falle darf aber der Staat noch wegen einer Consequenz von viel grösserer Tragweite den Azaléinfabrikanten nicht den Verfolgungen des Fuchsinfabrikanten preisgeben. Der Staat besitzt bekanntlich ein Monopol für den Verkauf eines für die Gesammternährung äusserst wichtigen Stoffes, nämlich des Kochsalzes (wesentlich Chlornatrium); nun werden seit einer Reihe von Jahren bedeutende Schiffsladungen von Chilisalpeter (wesentlich Natriumnitrat) eingeführt, ohne dass der Staat hierin irgendwie eine Beeinträchtigung seines Kochsalzmonopols erblickt, oder wegen Monopolsverletzung eine Klage erhoben hätte. Zwischen Fuchsin und Azaléin besteht aber vom Standpunkte des Chemikers ganz dasselbe Verhältniss, wie zwischen Kochsalz und Chilisalpeter. Begründet der freie Verkauf des Letzteren keine Infraktion des Kochsalzmonopols, so darf der Staat auch in der Fabrikation und dem Verkaufe des Azaléins keine Beeinträchtigung des Fuchsinpatentes finden. — Mit Beziehung auf unsere Theorie der Bildung des Anilinroths glaubten wir, von unserem vollkommen unabhängigen Standpunkte aus, diese bisher noch nicht berücksichtigten Punkte hervorheben zu sollen; im Uebrigen scheint es uns, dass es nun hauptsächlich darauf ankommt, bestimmt zu ermitteln, was man im ursprünglichen Lyoner Patent eigentlich als „Fuchsin“ definirt hat.

Anilinroth mittelst Arsensäure.

Es lag eigentlich nur in unserer Absicht, die Umsetzungserscheinungen der Metallanilsalze genauer zu verfolgen, nicht aber auf die Theorie der Anilinrothbildung mittelst anderer Substanzen näher einzugehen. Bolley's Angaben, dass auch bei Anwendung der Arsensäure sich Ammoniak bilde, und noch mehr der Umstand, dass nach seinen Analysen nur etwa ein Drittel der Arsensäure zu arseniger Säure reducirt werde,*)

*) Schweiz. polytechn. Zeitschr. VIII. p. 28.

waren es, welche uns zur Vornahme einiger Versuche mit diesem Material veranlassten. Wir suchten hier wiederum zuerst die Frage zu lösen: Was entsteht, wenn Arsensäure mit Anilin zusammentrifft? — Geschieht dies bei Gegenwart von Wasser, so bildet sich nach Béchamp*)



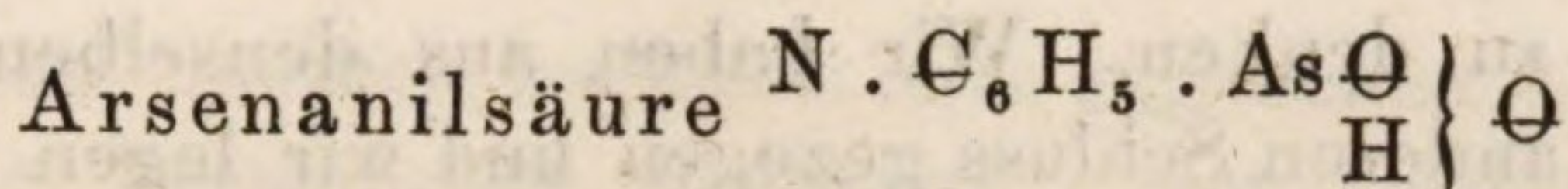
eine Angabe, welche wir vollkommen bestätigt gefunden haben. Das Salz ist im Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in verfilzten Nadeln. Weingeist löst in der Kälte nur wenig, beim Siedepunkte findet reichliche Lösung statt und beim Erkalten krystallisirt das Salz in glänzenden Blättchen. Ebenso auch aus der Lösung in überschüssigem heissem Anilin. Das lufttrockene Salz verliert über Schwefelsäure nichts mehr; im Luftbade macht sich schon bei 110° ein geringer Verlust an Anilin bemerklich. Die Zersetzung bei höherer Temperatur werden wir weiter unten besprechen. Zur Controllirung der Zusammensetzung haben wir eine schwach mit Essigsäure angesäuerte Lösung des Salzes mittelst Bleiacetat zersetzt, wobei ein grösserer Ueberschuss des letzteren Salzes möglichst vermieden wurde. Wir erhielten 138,3 pCt. Bleiarseniat AsPb_3O_4 , während die Berechnung 137,5 pCt. verlangt.

Vermischt man Anilin mit Arsensäureanhydrid bei Abwesenheit von Wasser, so scheint sich dasselbe zu wiederholen, was wir vor mehreren Jahren**) für das Phosphorsäureanhydrid dargethan haben, nur dass die Reaktion nicht mit solcher Heftigkeit vor sich geht; es bilden sich dabei je nach den Mengenverhältnissen verschiedene Anilide. Ein Aequivalent Arsensäure kann mit zwei Aequivalenten Anilin eine trockene Verbindung bilden; das erste Aequivalent wird in kurzer Zeit und unter schwacher Erwärmung aufgenommen, das zweite Aequivalent bedarf längerer Zeit und es ist dabei eine Temperaturveränderung nicht merklich.

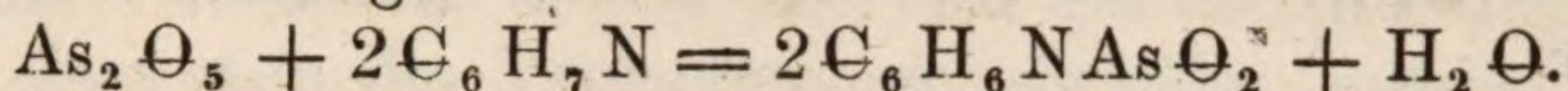
Erwärmt man gleiche Aequivalente Anilin und Arsensäure, beide wasserfrei, so findet Wasserbildung statt und es bildet sich eine Verbindung von der Zusammensetzung der

*) Compt. rend. LI. pag. 356.

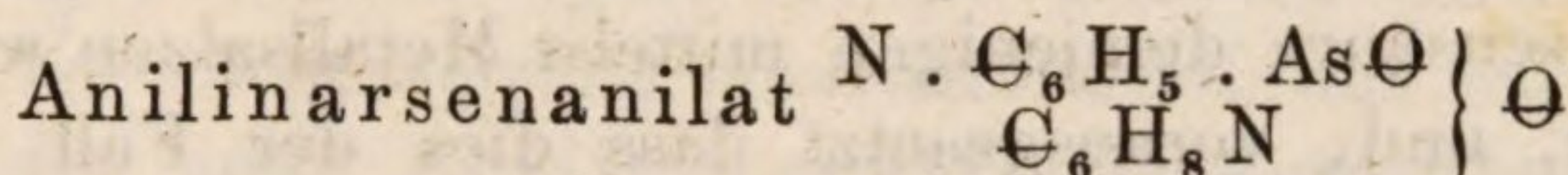
**) Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII. p. 176.



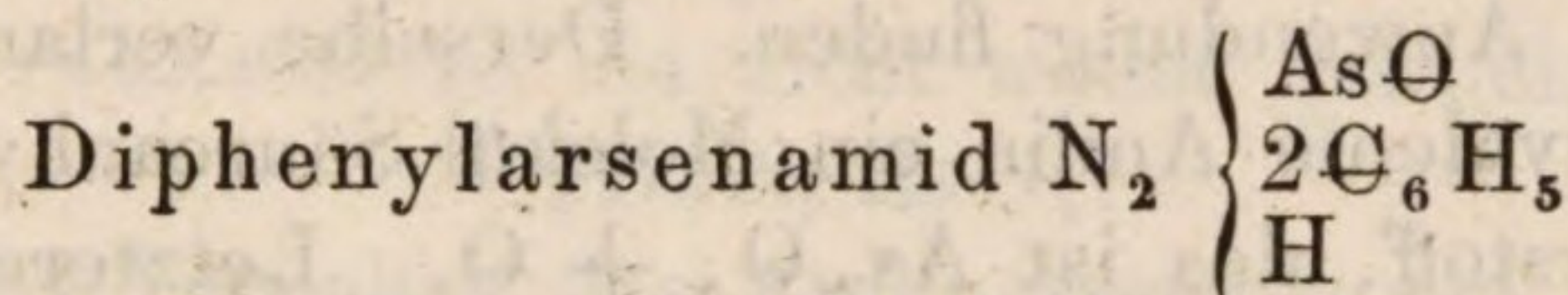
nach der Gleichung:



Nimmt man aber die doppelte Menge Anilin, so können zwei Verbindungen entstehen, entweder



oder durch Abgabe von einem Molekül Wasser:



Es ist mir nicht gelungen, eine der beiden letzteren Verbindungen rein zu erhalten; es entstehen weisse und deutlich krystallinische feste Massen, die durch Wasser leicht in Anilinarseniat umgewandelt werden, und zwar bewirkt schon das bei der Bildung eines Theils frei werdende Wasser die Umwandlung des Restes in Anilinarseniat. Die Arsenanilsäure hat noch am ehesten ein krystallinisches Aussehen, aber auch sie nimmt sehr leicht Wasser auf und erschwert hierdurch das Studium ihres chemischen Verhaltens gegen Metallbasen.

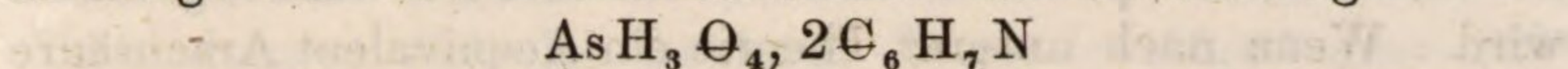
Die vorgenannten Verbindungen, namentlich das Anilinarseniat, sind es, welche bei der Darstellung von Anilinroth mittelst Arsensäure sich als Zwischenglieder bilden und zwar erzeugen die Anilide den Farbstoff bei hoher Temperatur ebenso wohl, wie das Arseniat. Wir lernen hieraus, dass der von den Entdeckern der Methode, Girard und Delaire*) empfohlene Wasserzusatz für die Theorie des Vorgangs durchaus ohne Einfluss ist; in der Technik wird er wohl nur eine bessere Vermischung der Ingredienzien ermöglichen sollen. Das für die Technik empfohlene Verhältniss von 12 Th. Arsensäure zu 10 Th. Anilin entspricht dem Aequivalentverhältniss $\text{As}_2\text{O}_5 : 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$. Hierbei entgehen nach übereinstimmenden Aussagen etwa 20 pC. Anilin der Reaktion, und dennoch ist die Ausbeute relativ grösser als bei irgend einer anderen Methode. Diese Umstände und besonders die Thatsache, dass nur etwa ein Drittel der Arsensäure reducirt wird, waren es wohl, welche Bolley veranlassten, an eine Verminderung der

*) Dingl. Polyt. Journal CLIX. p. 452.

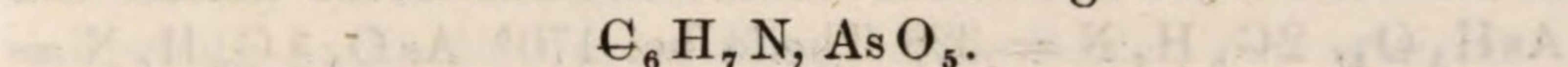
Arsensäure zu denken. Wir haben aus denselben Prämissen einen ganz anderen Schluss gezogen und wir legen nun unsere Anschauung, durch einige Experimente gestützt, im Folgenden dar.

Namentlich die Entstehung von Ammoniak liess uns vermuthen, dass der Vorgang bei der Bildung des Anilinroths mittelst Arsensäure demjenigen mittelst Metallsalzen wenigstens ähnlich sei, und, vorausgesetzt dass dies der Fall wäre, so könnte von den früher von uns aufgestellten Sätzen hier nur der Satz VII. Anwendung finden. Derselbe verlangt aber für je zwei Aequivalente Anilin ein Molekül Säureanhydrid + ein Molekül Sauerstoff, das ist $\text{As}_2\text{O}_5 + \text{O}$. Letzteres wird nun durch Zersetzung eines weiteren halben Moleküls Arsensäure geliefert, welches hierdurch in arsenige Säure verwandelt wird. Es würde also von $1\frac{1}{2}$ Molekülen ein halbes oder von 3 Molekülen eines in arsenige Säure übergeführt; wie man sieht, entspricht dies aber ganz dem von Bolley erhaltenen Resultate. Auch der Umstand, dass bei der Anwendung von gleichen Aequivalenten Anilin und Arsensäure (ein Aeq. Arsensäure = AsO_5) sich etwa 20 pCt. Anilin der Reaktion entziehen, würde für unsere Anschauung sprechen, denn es bliebe dann für ein Aequivalent Arsensäure noch $\frac{4}{5}$ Aequivalente Anilin, während nach unserer Theorie $\frac{2}{3}$ zurückbleiben sollte. Die ganze Differenz beträgt $\frac{2}{15}$ Aequivalente, und wir werden zeigen, dass die Verhältnisse, unter welchen man im Grossen arbeitet, für eine vollständige Austreibung des überschüssigen Anilins nicht geeignet sind. Die bedeutende Mehrausbeute bei der Arsensäuremethode erklärt sich sehr leicht dadurch, dass derjenige Antheil des Anilins, welcher bei Anwendung von Metallsalzen als Anilinsalz oder im freien Zustande auftritt, hier sogleich wieder Arsensäure zur weiteren Umwandlung vorfindet. Der Einwurf, dass die abdestillirenden 20 pCt. gerade den 4 Aequivalenten Anilin entsprächen, welche von 20 Aequivalenten und bei Anwendung von Metallsalzen wieder zurückgebildet würden, ist daher in gegenwärtigem Falle nicht zulässig. Nachdem wir durch vorhergehende Versuche dargethan hatten, dass der von der Technik verlangte Wasserzusatz für die Theorie des Verfahrens gleichgültig sei, handelte es sich zunächst um die Menge der Arsensäure; denn man sieht wohl ein, dieselben Versuche, welche Bolley an eine Verminderung derselben

denken liessen, mussten nach der eben gegebenen Auseinandersetzung eine Vermehrung bedingen. Ein jedesmaliges Abwägen der Substanzen konnte hier sehr gut dadurch umgangen werden, dass man die Verbindungen anwandte, welche wir im Vorhergehenden beschrieben haben. Wir wählten von denselben diejenigen zwei Körper, welche sich am leichtesten von constanter Zusammensetzung erhalten liessen, und wir verstehen im Folgenden unter Anilinarseniat die Verbindung



und unter Arsenanilid die nicht weiter getrocknete:



Ueber das Verhalten des Anilinarseniats bei höherer Temperatur besitzen wir einige Angaben von Béchamp, wonach das Salz bei 140° schmilzt, bei 180° etwa die Hälfte des Anilins verliert und der Rückstand erst bei 190 – 200° eine tiefer gehende Zersetzung, unter Bildung von arseniger Säure und einer gewissen Menge Anilinroths, erleidet.

Wir haben bereits früher angegeben, dass das Salz schon bei 110° Spuren von Anilin abgebe. Lässt man die Temperatur des Luftbades allmählig steigen, so entweicht Wasser und Anilin. Bei 140 – 150° ist der Verlust noch nicht sehr bedeutend; die Masse ist geschmolzen und vollständig roth gefärbt, aber beim Ausziehen mit Weingeist findet man, dass die Menge des rothen Farbstoffs noch nicht sehr gross ist. Zwischen 150 und 170° entweichen reichlichere Mengen von Anilin, die Masse nimmt eine grünlichrothe Bronzefarbe an, wird etwas blasig und verändert dann auch bei 175° weder ihr Gewicht, noch ihr Aussehen; der Versuch kann dann als beendet betrachtet werden. Die Rohmasse lässt sich sehr leicht pulvern und löst sich in heissem Weingeist nahezu vollständig mit intensiv rother Farbe. Wurde die gepulverte Masse mit Soda ausgekocht, so erfolgte reichliche Ammoniakentwicklung, und der ausgewaschene Rückstand löste sich in verdünnter Essigsäure unter Zurücklassung einer geringen Menge blauen Farbstoffs; die Lösung war rein und tief fuchsinroth. Hatte man die Rohmasse zuerst etwa eine halbe Stunde lang mit concentrirter Schwefelsäure bei 60 – 70° digerirt, mit Soda gesättigt und ausgefällt, den Niederschlag ausgewaschen und mit Essigsäure behandelt, so erfolgte fast vollkommene Lösung; dieselbe besass aber eine violettrothe Farbe, ohne Zweifel deshalb, weil

durch die Digestion mit der Schwefelsäure der blaue Farbstoff löslich geworden war, wie dies Bolley zuerst auch für das reine Anilinblau nachgewiesen hat.

Wir haben solche Versuche unter Beachtung der Gewichtsverhältnisse angestellt; bei denselben haben wir von der quantitativen Bestimmung der Ausbeute an Anilinroth Umgang genommen, es interessirte uns nur, zu erfahren, wie viel Anilin bei höherer Temperatur von der Arsensäure zurückgehalten wird. Wenn nach unserer Theorie ein Aequivalent Arsensäure wirklich nur $\frac{2}{3}$ Aequivalent Anilin umwandelt, so müsste von $\text{AsH}_3\text{O}_4, 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} = 328$ Theile bei 170° $\text{AsO}_5, \frac{2}{3}\text{C}_6\text{H}_7\text{N} = 177$ Theile oder 54 pCt. zurückbleiben, der Gewichtsverlust also 46 pCt. betragen. In drei Versuchen erhielten wir 55,1, 54,2 und 53,9, also im Mittel 54,4 pCt. Rückstand. Ohne Zweifel bedürfte es der Siedetemperatur des Anilins, um die letzten Spuren desselben auszutreiben. In der Technik, wo man die Temperatur weit niedriger hält, als bei unseren Versuchen mit wenigen Grammen, ist eine vollständige Entfernung des überschüssigen Anilins nicht im Entferntesten zu erwarten, und daher rühren wohl auch die oben erwähnten $\frac{2}{3}$ Aequivalente Ueberschuss. Es dürfte auch in der Technik kaum möglich sein, eine bedeutende Masse gleichmässig über 170° zu erhitzen, ohne einen Theil derselben zu zerstören. — In zwei Versuchen haben wir bei Anwendung von nur 2,16 und 1,83 gr. Material die Temperatur bis auf $180\text{--}190^\circ$ gesteigert und 52 und 51,1 pCt.

Rückstand erhalten. Beachtet man die kleinen Mengen und den Umstand, dass sich bei dieser Temperatur etwas arsenige Säure verflüchtigt, so ergibt sich, dass hier eine bedeutende Zersetzung noch nicht eingetreten ist. Dagegen schien die Menge des blauen Farbstoffs bei dieser Temperatur vermehrt zu sein.

Wir haben im Früheren einen Schluss, welchen Bolley bezüglich der Temperatur, bei welcher Quecksilberchlorid das Anilin umwandelt, gezogen hatte, beanstandet und versprochen nachzuweisen, dass selbst bei viel höheren Temperaturen als 100° unter Umständen die Zersetzung nicht erfolge. Es ist hier der Ort, auf diesen Gegenstand zurückzukommen. Nach einer Angabe von Béchamp löst sich Anilinarseniat in überschüssigem heissen Anilin auf und diese Lösung kann gekocht werden, ohne dass

Bildung von Anilinroth eintritt; der Kochpunkt des Anilins liegt aber bei 182° , eine Temperatur, welche mehr als hinreichend ist, um unter anderen Umständen vollständige Umwandlung zuzulassen. Wir können Béchamp's Angabe bestätigen, können aber noch hinzufügen, dass auch Stannicanylchlorhydrat, Nitrat und Chlorhydrat von Merkuranyl etc. beim Kochen mit überschüssigem Anilin kaum eine Veränderung erleiden; man erinnert sich, dass die zwei zuletzt genannten Verbindungen sich im trocknen Zustande schon unter 100° zersetzen. Merkwürdig ist aber noch, dass eine Befeuchtung mit wenig Anilin die Umwandlung dieser Beiden sehr erleichtert. Es ist der für die Demonstration der Fuchsinbildung am leichtesten ausführbare Collegienversuch, Quecksilberchlorid mit Anilin schwach befeuchtet geradezu über der Lampe zu erhitzen; es bildet sich fast sogleich eine schwarzrothe Masse, welche man mit viel Weingeist auszieht. — Dass auch mehrere Anilinsalze mit Anilin befeuchtet bei hoher Temperatur eine gewisse Menge Anilinroths entstehen lassen, hat in neuester Zeit Delvaux*) nachgewiesen. Nach unseren Versuchen gelingt eine solche Zersetzung am leichtesten bei dem Anilinnitrat und liefert je nach Temperatur und Mengenverhältniss Roth oder Blau. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich starker Gasdruck; es entwickelte sich viel Ammoniak (siehe weiter unten). Diese Bildungsweise des Anilinroths würde mit dem Verfahren von Deponilly und Lauth**) und von Hughes***) mittelst Salpetersäure übereinkommen, und der hiernach erhaltene Farbstoff wäre also mit dem Azaléin identisch. Die Umwandlung des schwefelsauren und salzsauren Anilins bei Gegenwart freier Base ist jedenfalls Folge einer tiefer gehenden Zersetzung, und nicht das Resultat einer einfachen Anlagerung.

Zur Bildung des Anilinroths mittelst Arsensäure zurückkehrend, haben wir noch die Umwandlung des Arsenanilids C_6H_7N, AsO_5 zu studiren. Dasselbe kann auf 140° erhitzt werden, ohne erheblichen Gewichtsverlust zu erleiden, und dieser ist wohl grösstentheils durch die Entweichung von Wasser bedingt; die Verbindung schmilzt bei dieser Temperatur und

*) Compt. rend. vom 9. März 1863 LVI. p. 445.

**) Dinglers Journal CLIX. p. 451.

***) Dasselbst CLVIII. p. 147.

färbt sich roth; beim Erkalten erstarrt sie nicht mehr deutlich krystallinisch und bleibt so weich, dass sie mit dem Nagel Eindrücke annimmt. Die Umwandlung in Anilinroth erfolgt viel leichter als bei dem Anilinarseniat, aber das Produkt ist in seinen Eigenschaften von dem aus letzterem Material erhaltenen nicht verschieden. Wir haben hier wiederum eine Anzahl von Bestimmungen ausgeführt, um zu erfahren, welcher Antheil des Anilins sich bei höherer Temperatur der Reaktion entzieht. Der Gewichtsverlust betrug in vier Versuchen

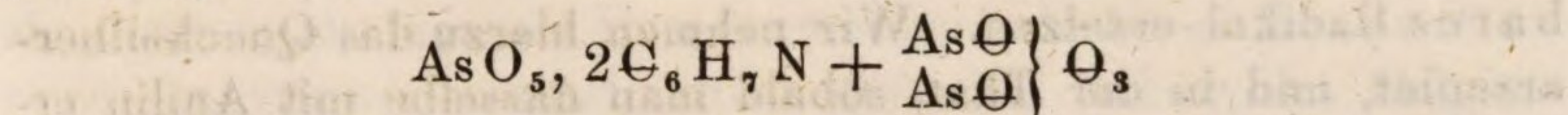
15,7, 15,5 und 14,6 (also im Mittel 15,27 pCt.).

Wenn nach unserer Theorie ein Aequivalent Arsensäure $\frac{2}{3}$ Aeq. Anilin zurückbehält, so müsste ein Aequivalent Arsenanilid $C_6H_7N, AsO_5 = 208$, $\frac{1}{3}$ Aequivalent Anilin $= 31 = 14,9$ pCt. verlieren. Wir finden also auch hier genügende Uebereinstimmung. Es ist noch zu erwähnen, dass wir bei dem letzten Versuch die Masse zuerst etwa 6 pCt. Wasser im feuchten Raume aufnehmen liessen, ohne dass hierdurch das Resultat getrübt oder verändert worden wäre.

Es musste uns natürlich interessiren, wie sich der Prozess, bei der von unserer Theorie geforderten Vermehrung der Arsensäure, im grösseren Maasstabe gestatten würde. Die Herren J. J. Müller & Co. in Basel hatten die Güte, einen solchen Versuch unter Anwendung von 10 Kilo Anilin auf 20 Kilo syrupöser Arsensäure anstellen zu lassen, und Herr L. Peyer berichtete uns über das Resultat dieses Experimentes. Die Ausbeute an Rohfuchsin war allerdings etwas grösser, aber der Farbstoff färbte nicht so intensiv, wie der bei Anwendung der gewöhnlichen Verhältnisse erhaltene. Herr Peyer spricht uns die Meinung aus, dass ein kleiner Ueberschuss an Anilin für den glücklichen Verlauf der Operation nothwendig sei, und wir wollen dies nach unserer Auffassungsweise so ausdrücken dass auch hier eine schwache Durchfeuchtung mit Anilin die Umwandlung befördert. Da nun aber dieses zur Durchfeuchtung dienende Anilin sich nicht an dem Prozesse betheiligt, so wäre für die Anstellung des Versuchs im Grossen noch die Frage offen, ob diese Durchfeuchtung nicht mittelst einer anderen Flüssigkeit von hohem Siedepunkte, etwa den höher siedenden Antheilen des neutralen Theeröls geschehen könnte.

Was nun den Prozess selbst betrifft, so scheint entweder sich ein Theil der Arsensäure mit dem Anilin zu einem Anilid

zu verbinden, oder ein solches bei höherer Temperatur erst aus dem Anilinarseniat zu entstehen, und auf dieses Anilid scheint der Rest der Arsensäure dadurch einzuwirken, dass die Hälfte derselben durch Umwandlung in arsenige Säure den nöthigen Sauerstoff liefert; die in Umsetzung tretenden Verbindungen wären etwa:



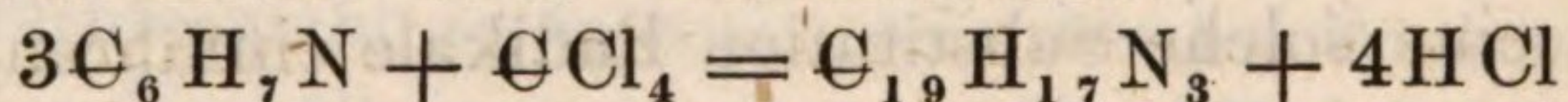
(oder ein Derivat des ersten Gliedes), wobei dann die in dem Anilid enthaltene Arsensäure denjenigen Antheil der Säure bildet, der nach der Umwandlung sich in dem Rosanilinarseniat oder in sonstiger Verbindung vorfindet.

Die Arsensäure wirkt hier nach der von der neueren Chemie fast allgemein angenommenen typischen Formel $\left. \begin{matrix} \text{As}\Theta \\ \text{As}\Theta \end{matrix} \right\} \Theta_3$, d. h. als arsensaures Arsenyl, und wir können mit Beziehung hierauf unsere Anschauung nach zwei Methoden einer controlirenden Prüfung unterwerfen, nach einer quantitativen und nach einer qualitativen Methode. Wir haben letztere vorgezogen, nicht allein deshalb, weil sie leichter und schneller ausführbar ist, sondern auch weil wir den Eintritt oder das Ausbleiben einer Reaktion überhaupt für beweisender halten, als nur eine Aenderung in den quantitativen Beziehungen bei derselben Reaktion.

Wir können in der Verbindung $\left. \begin{matrix} \alpha \text{As}\Theta \\ \beta \text{As}\Theta \end{matrix} \right\} \Theta_3$ das Radikal $\beta \text{As}\Theta$ durch äquivalente Mengen anderer Radikale ersetzen, und wenn wir durch eine solche Substitution Radikale einführen, die sich entweder gar nicht oder nur sehr schwierig reduciren lassen, so müsste die entstehende Verbindung nicht mehr geeignet sein, das Anilin in Anilinroth zu verwandeln. Würden wir ein Molekül einer derartigen Verbindung mit Arsenbianilid erhitzen, so müssten nur $\frac{2}{3}$ Aequivalente Anilin in Farbstoff verwandelt werden, die übrigen $1\frac{1}{3}$ Aequivalente müssten, wie in den früheren Versuchen, unzersetzt entweichen. Dies wäre die quantitative Controlle. Wir können aber auch direkt die das nicht reducirbare Radikal enthaltende Arsensäureverbindung mit Anilin erhitzen, und da die Theorie die Persistenz des Säureradikals $\alpha \text{As}\Theta$ verlangt, so dürfte bei diesem Versuch kein Anilinroth gebildet werden. Wir stellten den Versuch mit Natriumarseniat an und, wie bereits Béchamp, so

fanden auch wir, dass eine Bildung von Anilinroth nicht eintritt. Wir haben aber unseren Versuch auf noch entscheidendere Weise anzustellen gesucht. Es muss nämlich bewiesen werden, dass die Substitution an und für sich von keinem Einfluss ist, und dass wir wieder eine Rosanilin bildende Verbindung erhalten, wenn wir βAsO durch ein anderes reducirtbares Radikal ersetzen. Wir nehmen hierzu das Quecksilberarseniat, und in der That, sobald man dasselbe mit Anilin erhitzte, trat auch nach kurzer Zeit eine Bildung von Anilinroth ein.

Da die Bildung von Anilinroth mittelst Arsensäure unseren Gegenstand, nämlich die Umsetzung der Metallanilderivate, nicht direkt betraf, so haben wir es unterlassen, die hier angeregten Fragen noch durch weitere quantitative Untersuchungen zu bestätigen, oder die etwaigen besonderen Verhältnisse festzustellen, welche bei dieser Methode der Anilinrothbildung noch auftreten möchten. Es genügt uns, durch die mitgetheilten Versuche dargethan zu haben, dass sich diese Darstellungsweise auf die Theorie zurückführen lässt, welche wir für die Anilinrothbildung mittelst Metallsalzen aufgestellt haben. Wir glauben sogar es aussprechen zu dürfen, dass die Umsetzungserscheinungen der Metallanilsalze das Material zu einer allgemeinen Theorie der Bildung des Anilinroths in sich enthalten, und dass sich namentlich auch die Methode von A. W. Hofmann mittelst Chlorkohlenstoff auf diese Theorie zurückführen lassen wird. Die Reaktion:

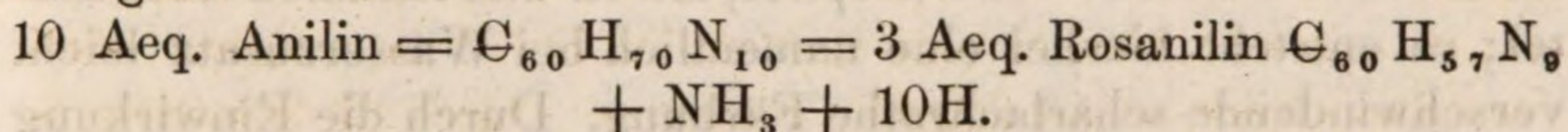


durch welche bei Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf Anilin das hier als Nebenprodukt auftretende Carbotriphenylamin*) gebildet wird, steht mit der Erzeugung des Anilinroths vielleicht in gar keiner näheren Beziehung. Allerdings hat man von gewisser Seite her die Identität des mittelst Chlorkohlenstoff und mittelst Metallsalzen gewonnenen Anilinroths geleugnet und die Angabe der Nichtidentität findet man auch überall getreulich nachgebetet. Wir dürfen aber nicht vergessen, dass man von derselben Seite aus die vollständige Identität des Fuchsins und Azaléins proklamirt, und überhaupt eine ganze Reihe von Angaben gemacht hat, welche sich bei späteren

*) Proc. of the royal society IX. pag. 284.

Untersuchungen nicht bestätigt haben. Hofmann selbst und die Chemiker der société industrielle de Mulhouse*) halten nach ihren Untersuchungen an der Identität fest und auch wir glauben dies thun zu sollen, bis nicht von vorurtheilsfreier Seite entscheidende Beweise dagegen geliefert werden. Es ist uns bis jetzt überhaupt nur ein Anilinroth vorgekommen, welches wir nach eigenen Untersuchungen als vom Rosanilinroth bestimmt verschieden gefunden haben; im Folgenden geben wir hierüber einige vorläufige Notizen, wir erlauben uns aber zuerst noch Einiges über direkte Ueberführung des Anilins in Anilinroth anzuführen.

Vergleichen wir die Formeln des Anilins und des Anilinroths, nachdem beide auf gleiche Aequivalentmengen von Kohlenstoff gebracht worden, so finden wir, dass das Anilin durch Abgabe von Wasserstoff und von Ammoniak in Anilinroth übergeht:



Es war zu versuchen, ob diese Gleichung in Wirklichkeit durchzuführen sei, und wir wandten uns zu diesem Zwecke einer Angabe A. W. Hofmann's zu (1845), dass Kalium sich in Anilin unter Wasserstoffentwicklung auflöse. Eine Entwicklung von Ammoniak hätte hierbei um so eher übersehen werden können, weil Hofmann damals den Versuch nur mit kleinen Mengen anstellte und die Ammoniakmenge eine sehr geringe ist, nämlich nach obiger Gleichung auf 930 Gwth. Anilin nur 17 Gwth. Ammoniak, d. h. etwa $1\frac{3}{4}$ pCt. Im Uebrigen geht die Einwirkung so langsam vor sich, dass immer nur kleinere Gasquantum zur Wahrnehmung gelangen. In der That enthält das bei Einwirkung von Kalium auf Anilin sich entwickelnde Gas neben Wasserstoff noch Ammoniak. Wird die Reaktion durch schwaches Erwärmen unterstützt, so lösen sich ziemliche Mengen von Kalium auf und man erhält zuletzt eine braune, beim Erkalten erstarrende Masse, welche sich bei Luftzutritt ausserordentlich leicht verändert. Sie zieht den atmosphärischen Sauerstoff rasch an und zerfliesst; Säuren wirken mit explosionsartiger Heftigkeit ein; löst man aber die Masse in Weingeist, so erhält man bei allmähligem Neutralisiren

*) C. Dollfus-Galline. Bulletin de la. soc. ind. de Mulhouse XXX. p. 556.

mittelst Salzsäure eine tief cermesinrothe Lösung, während das in Weingeist nicht lösliche Chlorkalium sich abscheidet. Die Zusammensetzung der braunen Verbindung konnte der leichten Veränderlichkeit wegen nicht mit Genauigkeit ermittelt werden; auch ist es nicht möglich, die zuletzt sehr dickflüssige Masse mit Kalium vollständig zu sättigen. Synthetische Versuche lehrten aber, dass ein Aequivalent Anilin etwa ein Aequivalent Kalium auflöst, und es ist wahrscheinlich, dass hierbei ein dem Kaliumamid vergleichbares Derivat des Anilins oder Rosanilins entsteht. Natrium eignet sich zur Anstellung dieses Versuches nicht so gut als Kalium.

Anilingelb.

Das oben erwähnte, vom Rosanilinroth bestimmt verschiedene Roth haben wir zuerst bei Behandlung des Anilins mittelst der Chloride von Phosphor, Arsen und Antimon beobachtet; es entsteht hierbei eine namentlich bei Wasserzusatz leicht verschwindende scharlachrothe Färbung. Durch die Einwirkung von den Hydraten der Antimonsäure und Zinnsäure auf Anilin ist es uns gelungen, diesen Farbstoff in beliebiger Menge und schon bei gewöhnlicher Temperatur darzustellen. Gepulvertes zinnsaures oder antimonsaures Alkali zerreibt man mit dem halben Gewicht Anilin zu einem Brei und versetzt diesen allmählig mit Salzsäure bis zur starksauren Reaktion. Man erhält sogleich eine tief scharlachrothe Flüssigkeit, welche man eintrocknet und mit Aether-Alkohol auszieht. Derselbe nimmt die Salzsäureverbindung auf und hinterlässt sie beim allmählichen Verdunsten als kantharidenglänzende krystallinische Masse. Andere Salze können auf ähnliche Weise mit anderen Säuren dargestellt werden. Die Salze lösen sich in angesauertem Wasser mit scharlachrother Farbe auf. Reines Wasser, in grösserer Menge angewandt, bewirkt Zersetzung, ebenso Lösungen von ätzenden oder kohlenauren Alkalien. Es scheidet sich hierbei ein flockiger gelber Körper aus, welcher mit Säuren wieder die ursprüngliche Verbindung entstehen lässt. Der rothe Farbstoff eignet sich seiner leichten Veränderlichkeit halber nicht zum Färben; der gelbe hingegen färbt Wolle und Seide sehr intensiv und dauerhaft. Das Verfahren ist besonders geeignet, um die Färbung erst auf der Faser zu erzeugen; die Nuance entspricht ganz dem Pikringelb. In Betracht, dass

die Darstellung dieses Farbstoffs mittelst käuflichen Natriumstannats (Zinnbeize) und schon bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden kann, dürfte dieses Verfahren zur fabrikmässigen Erzeugung eines „Anilingelb“ besonders geeignet erscheinen.

Es scheint uns übrigens, als sei derselbe Farbstoff schon früher beobachtet worden. C. Lauth, welcher die Einwirkung von Jodsäure auf Anilin studirte,*) erhielt bei Anwendung sehr verdünnter Jodsäure nach Verlauf einiger Stunden bei gewöhnlicher Temperatur einen rothen Farbstoff, welcher durch Säure nicht verändert, dagegen durch Alkalien in Gelb übergeführt wurde. Mène**) giebt als Reaktion auf Anilin an, dasselbe entweder in reinem Zustande oder in weingeistiger Lösung mit Salpetrigsäuregas zu behandeln; es entstehe hierbei eine gelbbraune Flüssigkeit, welche durch Säuren prächtig roth gefärbt werde; die rothe Farbe gehe durch starke Verdünnung mit Wasser in Gelb über und Säuren stellen das Roth wieder her. Der rothe Farbstoff wurde auch von Mène krystallisirt erhalten und er verspricht eine genauere Untersuchung. Bis jetzt ist uns eine solche nicht zu Gesicht gekommen; wir wollen Herrn Mène nicht vorgreifen und werden erst später, wenn von Seiten Mène's nichts erfolgen sollte, Weiteres über das Anilingelb und seine Verbindungen mittheilen.

Anilinblau.

Die Methode zur Erzeugung des Anilinblaus besteht im Allgemeinen darin, dass Anilinroth bei höherer Temperatur mit Anilin behandelt wird. Es muss also ein inniger Zusammenhang zwischen beiden Farbstoffen existiren, und wir haben verschiedene Vorversuche gemacht, um die Methode zur weiteren Untersuchung resp. Auffindung der Art des Zusammenhangs ausfindig zu machen. Wir theilen im Folgenden nur die Resultate verschiedener Einzelversuche mit, weil unsere Untersuchungen hierüber vielleicht eine längere Unterbrechung erfahren könnten; diese Einzeldata könnten denn doch vielleicht später in eine grössere zusammenhängende Untersuchung eingereiht werden.

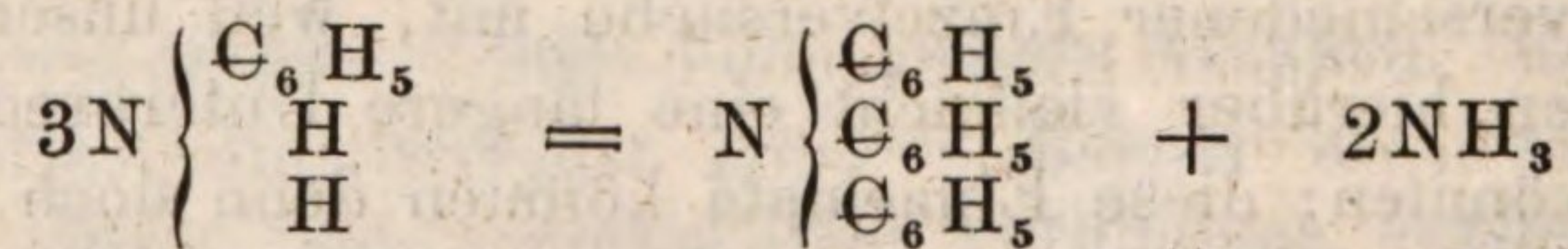
*) Dinglers Journal CLXII. p. 57.

**) Compt. rend. LII. p. 311.

Schiff, Anilinroth.

Was zunächst die Natur des Anilinblaus betrifft, so hat bereits Béchamp*) in demselben eine organische Base angenommen. Wir haben dieselbe als Hydrat erhalten, indem wir mässig concentrirte weingeistige Lösungen von Anilinblau durch Alkalien zersetzten. Es scheiden sich schmutzigrothe krystallinische Flocken ab, welche im vollkommen reinen Zustande vielleicht farblos sind. In Wasser oder Ammoniak sind sie kaum löslich; an der Luft färben sie sich violett. Die weingeistige Lösung färbt sich mit Säuren tief blau und es entstehen eine Reihe von Salzen, welche mit kupferartigem Glanze krystallisiren. Die Salze mit mehr Säure sind braun und geben, sofern die Säure flüchtig ist, diese bei höherer Temperatur zum Theil ab.

Was zunächst die Bildung des Anilinblaus im Allgemeinen betrifft, so haben wir bereits oben bei Besprechung der Einwirkung des Anilins auf Anilinsalze berichtet, dass hierbei reichliche Ammoniakentwicklung statthabe. Namentlich bei Anwendung von Anilinnitrat, wo dann die Bildung von Blau mit Leichtigkeit vor sich geht, trat reichlich Ammoniak auf, und da das bei der Bildung von Anilinroth austretende Ammoniak in Form von Ammoniaksalz sich abscheidet, so glaubten wir uns zu dem Schlusse berechtigt, dass das freie Ammoniak ein bei der Ueberführung des Roths in Blau gebildetes Nebenprodukt sei. Wir fanden dies auch in Versuchen bestätigt, in welchen wir im Kleinen diese Umwandlung mit Rosanilinsalzen vornahmen. Wir wurden hierdurch bestimmt, zunächst den Stickstoffgehalt der Base des Anilinblaus zu ermitteln, und fanden denselben in zwei mittelst Anilinnitrat direkt dargestellten Präparaten zu etwa 9 pCt., also beträgt derselbe bedeutend weniger als derjenige des Rosanilinhydrats (13,2 pCt.), und es tritt das Anilin nicht seinem ganzen Stickstoffgehalte nach mit dem Anilinroth zu Blau zusammen. Es ist uns vielmehr wahrscheinlich, dass bei der Bildung des Anilinblaus sich zuerst:



drei Aeq. Anilin zu Triphenylamin und Ammoniak

umsetzen, und dass sich dann das von Gössmann früher im freien Zustande erhaltene Triphenylamin mit einem Aequivalent

*) Compt. rend. LII. p. 538.

Rosanilin zur Base des Anilinblaus vereinigt. Letztere wäre hiernach als ein Tetramin von der Formel $N_4 \left\{ \begin{matrix} C_{20}H_{19} \\ 3C_6H_5 \end{matrix} \right.$ zu betrachten. Zur Controllirung dieser Formel haben wir gesucht, die Base in verschiedene Verbindungen überzuführen, um diese der Analyse zu unterwerfen. Die bis jetzt ausgeführten Analysen der Salzsäure- und Schwefelsäure-Verbindung stimmen in der That mit unserer Formel recht wohl überein. Wir hoffen hierüber Ausführliches berichten zu können, sobald wir im Stande sind, unsere Arbeiten wieder aufzunehmen.

Wenn das Anilinblau durch Vereinigung von Triphenylamin und Rosanilin entsteht, so musste auch an die Möglichkeit einer Trennung beider Gruppen gedacht werden, es musste das Blau wieder in Roth übergeführt werden können. Es gelang der für unsere Anschauung wichtige Versuch auf trockenem Wege; wir berichten indessen auch noch über eine Umsetzung auf nassem Wege, an welche sich einige theoretisch interessante Erörterungen knüpfen.

Anilinblau wurde in einer starken zugeschmolzenen Glasröhre, aus welcher man die Atmosphäre möglichst auszutreiben gesucht hatte, so stark erhitzt, dass es eine leicht bewegliche Flüssigkeit bildete und, wie es schien, innerhalb der Röhre unter Blasenwerfen kochte. Die Röhre wurde durch ein Kautschukrohr mit einer unter Wasser unter einer Glocke mündenden Glasröhre verbunden und nun die Spitze abgebrochen. Der Gasdruck war so stark, dass Detonation erfolgte, die angefügte Röhre wurde abgeworfen und es verbreitete sich im Laboratorium ein intensiver Theer- und Ammoniakgeruch. In der Glocke hatten sich nur wenige Kubikzoll Gas angesammelt; es wurde dasselbe dazu benutzt, um seine Brennbarkeit nachzuweisen. Das Anilinblau war in eine braunschwarze asphaltähnliche Masse von muschligem Bruche verwandelt, welche sich in Weingeist mit intensiv rother Farbe auflöste. Kochte man die gepulverte Masse mit Sodalösung und behandelte dann den ausgewaschenen Rückstand öfters mit kleinen Mengen verdünnter Essigsäure, so enthielt der erste Auszug fast nur braunen Farbstoff, später erhielt man prächtig rothe Lösungen, welche sich ganz wie Lösungen von Rosanilinacetat verhielten. Aus dem Rest zog heisser Weingeist noch etwas Anilinblau aus, während eine geringe Menge einer nicht

weiter untersuchten schwarzen Masse zurückblieb. — Das Rohprodukt gab an Wasser fast gar nichts ab, es enthält aber noch einen Stoff, welcher sich in concentrirter Schwefelsäure mit blattgrüner Farbe auflöst. Die Lösung färbt sich an der Luft allmählig blaugrün und verhält sich fast ganz wie die schwefelsaure Lösung des aus sauren Anilinsalzlösungen mittelst Kaliumchlorat darstellbaren grünen Farbstoffs, des sogenannten Emeraldins. Der einzige Unterschied war, dass bei Verdünnung mit Weingeist intensive Röthung eintrat, was aber ohne Zweifel auf Rechnung des in der Rohmasse befindlichen Anilinroths zu setzen ist. *)

Das erwähnte Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure führte uns auf einige Versuche bezüglich des Verhaltens von Anilinverbindungen bei Einwirkung der Oxydationsstufen des Chlors. Löst man Anilinsalze oder Metallanilsalze in wenig concentrirter Schwefelsäure und fügt zu der fast farblosen Lösung wenig krystallisirten Kaliumchlorats, so bildet sich, wenn man alle Erwärmung vermieden hat, nach etwa einer Minute eine tiefbraune Lösung. Versetzt man diese tropfenweise mit Wasser, so tritt eine energischere Zersetzung des Kaliumchlorats ein und es bildet sich eine prächtig dunkelblaue Flüssigkeit. Mässigt man die Oxydation sogleich durch vermehrten Wasserzusatz, so verwandelt sich der blaue Farbstoff in Kermesinroth. Wir haben hier also einen Uebergang von Blau in Roth auf nassem Wege. Als Zwischenglied bildet sich bei diesem Versuch ein prächtiges Violett, welches aber in diesem Falle wohl nur als ein Gemenge von Blau und Roth aufzufassen ist. — Stellt man diesen Versuch derart an, dass trotz der Verdünnung der Lösung die Oxydation fortdauert, bewirkt man dieselbe z. B. mit wenig verdünnter Schwefelsäure, so erleidet auch das Blau in seiner Intensität nicht die geringste Veränderung.

Einige andere Versuche führten zu Resultaten, welche sich leicht mit dem eben erwähnten Versuch in Zusammenhang bringen lassen. Versetzt man eine neutrale kochende Lösung von Anilinchlorhydrat mit wenig Bleisuperoxyd, so erhält

*) Rosanilinacetat verändert sich bei hoher Temperatur und bei Luftabschluss nicht; wir erhielten das Präparat in diesem Falle in kompakten fuchsinglänzenden Stücken von krystallinischem Bruch.

man eine intensiv rothe Flüssigkeit; ist aber die Lösung des Anilinsalzes mit wenig Salzsäure angesäuert, so dass die Zersetzung des Bleisuperoxyds rascher und daher die Oxydation energischer erfolgt,*) so entsteht je nach Verdünnung oder Temperatur ein bläuer oder violetter Farbstoff. Ein ganz ähnliches Resultat giebt das Mangansuperoxyd, und auch in der Literatur finden wir verschiedene Angaben, welche zeigen, dass bei energischerer Oxydation statt des rothen ein violetter oder blauer Farbstoff gebildet wird. Die genauesten Angaben finden wir bei D. Price,**) welcher durch Einwirkung von Bleisuperoxyd und Schwefelsäure auf Anilin verschiedene Farbstoffe erzeugt. Für die Darstellung eines als Purpurin bezeichneten rothen Farbstoffs giebt er nach Aequivalenten das Verhältniss: 2 Aeq. Anilin, 2 Aeq. Schwefelsäure (= 1 Molekül = SO_3) und 1 Aeq. Bleisuperoxyd = PbO . Dieses Verhältniss entspricht aber ganz demjenigen, welches unsere Theorie der Bildung des Anilinroths nach Satz VII. verlangt:

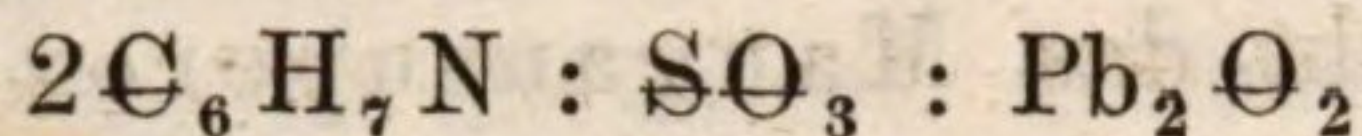
	40 Aeq. Anilin	20 Aeq. Superoxyd	20 Aeq. Säure
	$\text{C}_{240} \text{H}_{280} \text{N}_{40}$	$\text{O}_{20} \text{Pb}_{20}$	$(\text{SO}_3)_{20}$
liefern:			
3 Mol. Rosanilinsulfat =	$\text{C}_{120} \text{H}_{120} \text{N}_{18} \cdot \text{O}_3$		$(\text{SO}_3)_3$
6 „ Anilinsulfat =	$\text{C}_{72} \text{H}_{96} \text{N}_{12} \cdot \text{O}_6$		$(\text{SO}_3)_6$
8 „ Anilin =	$\text{C}_{48} \text{H}_{56} \text{N}_8$		
1 „ Amm.-Sulfat =	$\text{H}_8 \text{N} \cdot \text{O}$		$(\text{SO}_3)_1$
10 „ Bleisulfat =		$\text{O}_{10} \text{Pb}_{20}$	$(\text{SO}_3)_{10}$

Nimmt dagegen Price auf die gleiche Menge Anilin die doppelte Menge Schwefelsäure und trägt in die heisse verdünnte Lösung allmählig die doppelte Menge Bleisuperoxyd ein, so entsteht nicht mehr ein rother, sondern ein als Violin bezeichneter tief violetter Farbstoff. Hier ist aber nicht nur, wie in unserem Versuch mit der salzsauren Lösung von Anilinchlorhydrat, die Reaktion eine energischere, sondern es kömmt ausserdem allmählig noch absolut mehr Oxydationsmittel zur

*) Ein Oxydationsprozess ist energischer, wenn dieselbe Menge des Oxydationsmittels in kürzerer Zeit wirkt. Das Oxydationsprodukt kann deswegen doch ärmer an Sauerstoff etc. sein, als ein anderes, welches seine Entstehung einer minder energischen Oxydation verdankt.

**) Dingler's Journal CLV. p. 306.

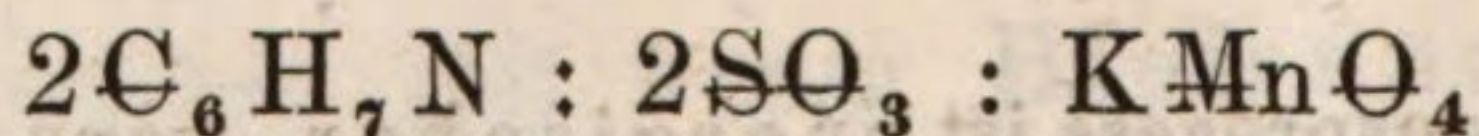
Wirksamkeit, als bei der Bildung des Purpurins. Dass indessen bei Mangel an Säure jene absolut grössere Menge an Oxydationsmittel von untergeordneter Bedeutung ist, geht aus dem dritten Versuch von Price hervor, in welchem er die Mengenverhältnisse:



auf einander wirken lässt. Der Oxydationsvorgang kann hier schon den Mengenverhältnissen nach und unter sonst gleichen Verhältnissen nicht energischer sein, als im ersten Versuch; er wird aber noch beeinträchtigt dadurch, dass der Ueberschuss an Bleisuperoxyd Schwefelsäure in Anspruch nimmt, welche eine *conditio sine qua non* für die Farbstoffbildung ist; in der That entsteht hier nur ein, als Roséin bezeichneter Farbstoff von viel geringerer Intensität als das Purpurin. Es ist hier der Ort zu bemerken, dass nach unseren Versuchen heisse wässrige Lösungen säurefreien Anilins mit Bleisuperoxyd keinen Farbstoff entstehen lassen.

Wir haben oben angegeben, dass wir bei Einwirkung von Braunstein auf ein neutrales Anilinsalz einen purpurrothen Farbstoff erhielten, und dass auch hier Ueberschuss an Säure eine energischere Oxydation hervorrufe und einen blauen Farbstoff entstehen lasse. R. D. Key,*) welcher nach einer solchen Methode Anilinfarbstoff erzeugt, wählt das Verhältniss 50 Theile Anilin zu 40 Theilen Schwefelsäurehydrat, und erhält einen purpurvioletten Farbstoff, welchem er den sehr ungeeigneten Namen „Harmalin“ beigelegt hat. — Jenes Verhältniss entspricht aber nach Molekülen dem Verhältniss $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ zu $1\frac{1}{2}\text{SO}_3$, so dass also auch hier eine energischere Reaktion in saurer Lösung eintritt.

C. Greville-Williams**) erhält ein Gemenge von rothen und violetten Farbstoffen, indem er gleiche Aequivalente Anilinsulfat und Kaliumpermanganat auf einander wirken lässt. Hier nimmt das Kalium jedenfalls einen beträchtlichen Theil der Schwefelsäure in Anspruch und wir sind überzeugt, dass das Verhältniss



auch hier ein in jeder Beziehung günstiges Resultat liefern

*) Dingler's Journal CLV. pag. 207.

**) Daselbst pag. 208.

wird, denn das in erster Reaktion entstehende Mangansuperoxyd kann ja in saurer Lösung wieder auf eine neue Menge Anilins einwirken. Wir haben hier ein ähnliches Verhältniss wie bei der Einwirkung des Quecksilbernitrats.

Dass energischere Oxydation die Bildung blauer Farbstoffe begünstigt, geht auch aus Lauth's Erfahrungen bezüglich der Jodsäure hervor. *) Je nachdem er dieselbe in sehr verdünnter, in mässig concentrirter oder in syrupöser Lösung auf Anilin einwirken liess, erhielt er entweder rothe violette oder blaue Farbstoffe. Endlich finden wir noch eine Bestätigung in Versuchen, welche Horace Köchlin mit Kaliumchromat und Salzsäure anstellte. **) Das gleiche Mengenverhältniss von Anilin und Kaliumchromat wurde in fünf Versuchen mit den relativen Salzsäuremengen:

	1	1, 5	2	3	und	4
behandelt und }	rother	dunkel-	violetter	grau-	oder	blauer
hierdurch ein }		rother		blauer		

Farbstoff erhalten. Dieser Versuch zeigt am Besten, wie mit fortschreitender Wirkung auch die blaue Nüance allmählig zunimmt. Aus dem bisher Angeführten geht also unzweifelhaft hervor, dass ein energischerer Oxydationsprozess die Erzeugung von blauen Farbstoffen oder von blauen Nüancen des Anilinroths wesentlich begünstigt.

Schliesslich führen wir hier noch einige Versuche an, welche in diese Reihe zu gehören scheinen. Berthelot glaubte aus dem Verhalten der Phenylsäure, bei Gegenwart von Ammoniak durch Chlorkalk blau gefärbt zu werden, ***) schliessen zu dürfen, dass man wohl häufig die Anwesenheit von Anilin diagnosticirt habe, wo die Färbung nur durch Phenylsäure hervorgebracht worden sei. Béchamp macht hiergegen geltend, dass reines Anilin durch Chlorkalk immer violett gefärbt werde und nur phenolhaltiges eine blaue Färbung gebe. Bei Anilin von grösserem Phenolgehalt mag wohl letzteres als Säure wirken und daher die mehr blaue Färbung bei Zusatz von Chlorkalk bewirken, wie dies in der That auch nach H. Köchlin bei anderen Säuren der Fall ist. Wir können indessen Béchamp nicht

*) Rép. de chim. appl. II. pag. 270.

**) Daselbst II. pag. 196.

***) Compt. rend. LII. pag. 538.

unbedingt beistimmen, denn wir haben gefunden, dass auch noch Temperatur und Concentration dabei im Spiele sind. Dasselbe reine Anilinchlorhydrat gab mit derselben Chlorkalklösung in concentrirterer Lösung eine blaue, in verdünnter eine violette Färbung, und diese Färbung war nicht etwa wegen der Concentration nur intensiver, denn wenn man nachträglich so viel Wasser zusetzte, dass das Volum Beider das Gleiche war, so hatte das Blau auch nicht den geringsten Stich ins Violette erhalten. Mit phenolhaltigem, aber sonst reinem Anilin konnten wir ebenfalls unter veränderten Verhältnissen bald blaue, bald violette Färbungen erhalten. Reines Anilinviolett wird übrigens auch durch Alkalien gebläut. Die auf diese Weise erhaltenen blauen Farbstoffe, sowie auch der mit Salzsäure und Kaliumchlorat dargestellte, sind mit dem gewöhnlichen Anilinblau nicht identisch.

Anilinviolett mittelst Jodäthyl.

Die Jodverbindungen der Alkoholradikale verbinden sich mit dem Rosanilinhydrat, wenn beide Substanzen einige Zeit im Wasserbade zusammen erhitzt werden. Mittelst der Jodäther von Methyl, Aethyl und Amyl haben wir auf diese Weise entweder kupferglänzende oder mehr grünrothe schillernde Verbindungen erhalten, worin die Jodwasserstoffsäure durch andere Säuren ersetzt werden konnte; alle diese Körper lösen sich in Weingeist mit prächtig violetter Farbe. Bisherige im kleineren Maasstabe angestellte Versuche haben nur undeutlich krystallisirte Chlorverbindungen ergeben, deren Chlorbestimmungen unter sich nicht genügend übereinstimmen; es scheint indessen bereits daraus hervorzugehen, dass drei Aequivalente Wasserstoff des Rosanilins durch die Alkoholradikale ersetzt sind. Die von E. Kopp und Lauth durch Oxydation von Methylanilin gewonnenen violetten Farbstoffe scheinen mit den direkt dargestellten Methylsubstitutionsprodukten des Rosanilins identisch zu sein.

Diese Versuche liessen es uns als möglich erscheinen, dass der gewöhnliche violette Anilinfarbstoff etwa ein Phenylsubstitutionsprodukt des Rosanilins sei. Wir haben im Verfolg dieser Untersuchungen Rosanilinhydrat mit Phenylalkohol (Carbolsäure) einen Tag lang auf 180—200° erhitzt und erhielten hierdurch eine zähe schwarzrothe Masse, welche sich in Alkohol

mit violettrother Farbe löste. Die Masse wurde einige Stunden mit sehr verdünnter Essigsäure digerirt, wobei eine ziemliche Menge Rosanilinacetats in Lösung ging. Der flockigkrystallinische Rückstand wurde nun so lange mit derselben Essigsäure ausgewaschen, als diese sich noch bedeutend roth färbte; der Rest, welcher etwas über die Hälfte des angewandten Rosanilinhydrats betrug, löste sich in Weingeist mit tief violetter Farbe, und die Lösung zeigte spektralanalytisch und gegen Reagenzien im Wesentlichen das Verhalten des gewöhnlichen Anilinvioletts. Die bisherigen Versuche erlauben uns indessen noch nicht die Identität zwischen beiden Körpern mit Bestimmtheit auszusprechen.

VI. Farbige Reaktionen des Naphtylamins.

Untersuchungen über gefärbte Derivate, welche im Jahre 1856 gleichzeitig von Church und Perkin in London*) für Anilin und Naphtylamin und von uns in Göttingen**) für die letztere Verbindung ausgeführt wurden, waren es, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker wieder den bereits früher, namentlich vom Anilin, bekannten farbigen Reaktionen der aus dem Steinkohlentheer darstellbaren organischen Basen zuwandte und es ist hinlänglich bekannt, welche Ausdehnung und welche Wichtigkeit diese Studien erlangt haben. Erst in den letzten zwei Jahren hat man angefangen die aus dem Naphtalin darstellbaren Farbstoffe einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen, und wenn auch dieselben vorerst nicht so günstige Resultate wie die Phenyl-derivate geliefert haben, so steht doch zu erwarten, dass ein fortgesetztes Studium von Seiten wissenschaftlich gebildeter Techniker die Schwierigkeiten umgehen und geeignetere Bedingungen auffinden lehre; dem Chemiker aber ist es hinlänglich bekannt, welche wichtige Fragen der theoretischen Chemie sich an das Studium der Oxydationsprodukte des Naphtalins knüpfen.

Bereits die ersten farbigen Reaktionen, welche wir von Naphtalinderivaten kennen gelernt haben, erinnern uns an Untersuchungen, welche die grösste Wichtigkeit für die heutige

*) Aus dem Quart. Journ. of the chem. soc. IX. pag. 1 im Chem. Centralblatt 1856 pag. 604.

**) Ueber einige Naphtyl- und Phenyl-Derivate. Götting. 1857. Auszug im Journ. für prakt. Chemie LXX. und LXXI. p. 108.

organische Chemie erlangt haben, wenn wir sie nicht überhaupt als Basis unserer heutigen Theorien betrachten wollen. Im Jahre 1832 begann Auguste Laurent, damals répétiteur an der école centrale, seine epochemachenden Untersuchungen über die Naphtalinderivate*), verfolgte dieselben bis zu Anfang der vierziger Jahre, stellte aber bereits 1836 auf Grund der erwähnten Untersuchungen seine „Nouvelle théorie des combinaisons organiques“ auf**). Laurent erhielt bei diesen Untersuchungen durch Oxydation von Naphtalin mit Kaliumchromat und Schwefelsäure eine mit rother Farbe in Alkalien lösliche Substanz (Carminaphte***), welche indessen später weder von Perkin, noch von uns erhalten werden konnte. Durch Destillation von Nitronaphtalin mit überschüssigem Kalk erhielt er die „Naphtalase“†), die sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe auflöste; die Lösung hatte sich nach mehreren Jahren nicht verändert. Laurent erkannte bereits damals die farbigen Reaktionen der Per- und der Mono-chlor-naphtalinsäure††) (des Monochloralizarins?) und wir wissen, welche Versuche diese Körper bereits veranlasst, welche Hoffnungen sie erregt haben. Wir wollen indessen auf die aus Naphtalin und Nitronaphtalin dargestellten farbigen Körper hier nicht näher eingehen†††) und wenden uns sogleich zu den farbigen Reaktionen des Naphtylamins.

*) Ann. d. chim. et phys. (II) XLIX. p. 214.

**) Dasselbst LXI. p. 125. — Merkwürdiges Spiel des Zufalls! Auf Laurent's Abhandlung, welche bekanntlich von Berzelius als eine Art Wahnsinn bezeichnet wurde, folgt unmittelbar (p. 146) Berzelius' Aufsatz über die katalytische Kraft, welche damals so vielen Anklang fand. Und heute? —

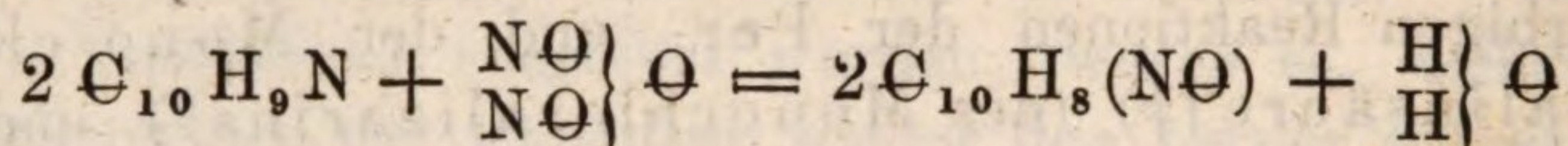
***) Compt. rend. XXI. p. 36.

†) Ann. d. chim. et phys. (II.) LIX. p. 384 (nicht p. 326, wie Carius irrtümlich in Gmelin VII. p. 24 angiebt). Laurent hat diesen Versuch nur ein einziges Mal und unter nicht ganz bestimmt angegebenen Verhältnissen angestellt. Es standen ihm nur 0,15 gr. der Substanz zu Gebote und die Untersuchung ist daher eine sehr unvollständige. Spätere Forscher haben diesen Körper unseres Wissens nicht näher untersucht.

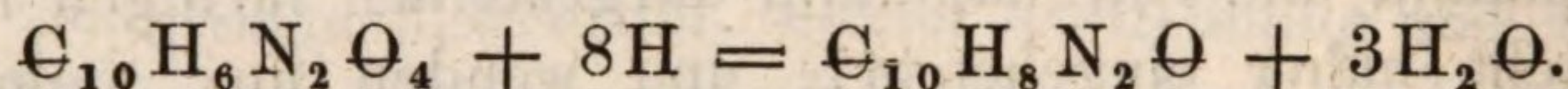
††) Ann. d. chim. et phys. (II.) LXXIV. p. 26.

†††) Wir erinnern nur noch an die neueren Untersuchungen von Roussin (Compt. rend. LII. p. 967 u. 1033) bezüglich der Darstellung eines Farbstoffs aus Binitronaphtalin, welchen er zuerst für Alizarin ausgab, der sich aber später (a. a. O. LII. p. 1177) sowohl der Zusammensetzung als den Eigenschaften nach, als vom Alizarin verschieden erwiesen hat.

Das Naphtylamin wurde zuerst 1842 von Zinin*) durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitronaphtalin in ammoniakalischer weingeistiger Lösung erhalten und er giebt auch bereits an, dass es durch Salpetersäure und durch wässriges Chlor violett gefärbt werde und dass auch die Salze desselben nach einiger Zeit diese Farbe annehmen. Piria**) erhielt 1850 das Naphtylamin durch Zersetzung von naphtylsulfaminsauren Salzen mittelst Kalk; er studirte die Zersetzung der Naphtylaminsalze mittelst Eisenchlorid, Goldchlorid und Silbernitrat und bezeichnete den dabei auftretenden blauen oder violetten Farbstoff als „Naphtaméin“. Eine Analyse desselben gab er nicht. Im Jahre 1856 untersuchten Church und Perkin (a. a. O.) die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Naphtylamin und erhielten hierbei einen krystallisirbaren murexidähnlichen Farbstoff, das Nitrosonaphtylin $C_{10}H_8N_2O$, für dessen Bildung sie die Gleichung



geben; sie fanden, dass bei Reduktion von Binitronaphtalin mit nascirendem Wasserstoff dieselbe Verbindung erhalten wird.



Der Farbstoff löst sich in Weingeist mit rother, in Säuren mit violetter Farbe***). Seinen Eigenschaften nach ist er vollkommen verschieden von dem von Piria erhaltenen Farbstoff, welchen wir um dieselbe Zeit einer eingehenderen Untersuchung (a. a. O.) unterworfen hatten. Das zu diesen Untersuchungen verwendete Naphtylamin war nach Béchamp's Methode†) mittelst Eisen und Essigsäure aus dem Nitronaphtalin dargestellt; im Folgenden geben wir die Resultate jener früheren Untersuchungen und fügen denselben unsere zeitherigen Erfahrungen bei.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIV. p. 283 — LXXXIV. p. 346.

**) Sull'azione del solfito d'ammoniaco sulla nitronaftalina. Pisa 1850. Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXVIII. p. 31.

***) Leitet man nach Ganahl und Chiozza (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX. p. 240) salpetrige Säure längere Zeit in eine wässrige Suspension von Naphtylamin, so wird der violette Farbstoff wieder zerstört und man erhält neben einem harzigen Körper eine geringe Menge eines krystallisirbaren gelben Farbstoffs $C_{10}H_6N_2O_4$ (?).

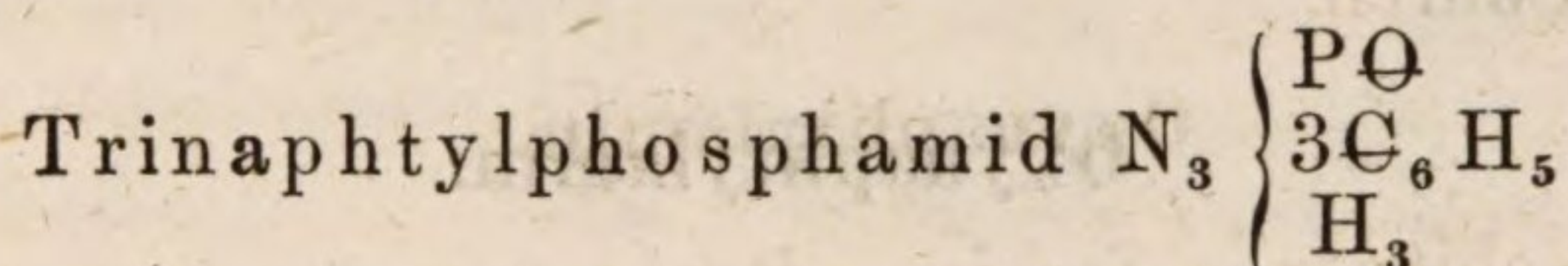
†) Ann. d. chim. et phys. (III.) XLII. p. 186.

Die Frage, ob auch das starre kohlenstoffreiche Naphtylamin sich den Basen der Anilinreihe in allen Reaktionen ähnlich verhalte, haben wir durch die Darstellung des Naphtyl-

harnstoffs $N_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{HC}_{10}\text{H}_7 \\ \text{H}_2 \end{array} \right.$ und von Derivaten des Aethyl-

naphtylamins $N \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right.$ zu beantworten gesucht und dar-

gethan, dass auch das Verhalten gegen Phosphorylchlorid demjenigen des Anilins entspricht, sofern hierbei neben salzsaurem Naphtylamin noch:



entsteht. — Bei allen diesen Reaktionen erhält man mehr oder weniger roth violett oder blau gefärbte Produkte und namentlich bei einer Darstellung von Naphtylharnstoff wurde einmal eine sehr intensiv roth gefärbte Flüssigkeit erhalten. Mochte man vielleicht einen noch etwas wasserhaltigen Aether angewandt haben oder hatte sonst eine nicht gehörig ermittelte Ursache mitgewirkt, man erhielt beim Verdunsten der rothen Flüssigkeit, welche durch Einleiten von Cyansäuregas in die ätherische Naphtylaminlösung entstanden war, keine platte glänzende Nadeln von Naphtylharnstoff, sondern eine purpurfarbige syrupöse Masse*). Säuren färbten sie violett, während Alkalien die rothe Farbe wieder herstellten. Tränkte man Löschpapier mit einer weingeistigen Lösung des Farbstoffs, so erhielt man ein Reagenzpapier, welches gerade die entgegengesetzten Reaktionen wie das Lakmuspapier darbot. Sacc hatte bereits früher mittelst Krapptinktur ein ähnliches Reagenzpapier dargestellt, und es ist bekannt, dass die Intensität des Krapproths durch Alkalien bedeutend erhöht wird, während Säuren einen bläulichen Schein hervorrufen; endlich wird auch das Krapproth wie der Naphtylaminfarbstoff durch warme concentrirte Schwefelsäure nicht zersetzt. Es sind dies

*) Ein noch in meiner Sammlung befindliches Präparat von Naphtylharnstoff fängt jetzt auch an einzelnen Stellen an, sich in eine harzige gefärbte Masse zu verwandeln.

alles Umstände, welche an die Verwandtschaft der Naphtalinverbindungen mit den Krappfarbstoffen erinnern.

Eine Lösung des erwähnten rothen Farbstoffs hat sich bis heute nicht wesentlich verändert; sie ist nur etwas dunkler geworden und giebt mit Säuren keine violetten Nüancen mehr. Bei auffallendem Licht ist sie intensiv grün, eine Eigenschaft, welche sich auch bei anderen intensiv rothen Flüssigkeiten zeigt, so z. B. bei dem Blutfarbstoff, bei alkalischen Schellacklösungen, etc. Das Reagenzpapier ist viel blasser geworden und nur noch rosenroth gefärbt; es zeigt die Antilakmusreaktion nur noch mit geringer Intensität und nur bei Anwendung von stärkeren Säuren.

Oxynaphtylamin.

Die verschiedenen farbigen Reaktionen leiteten namentlich auf ein genaueres Studium des von Piria zuerst erhaltenen blauen und violetten Farbstoffs. Piria hatte denselben aus Naphtylaminsalzen mittelst Eisenchlorid, Goldchlorid und Silbernitrat erhalten; es gelang uns, die Verbindung auch mit Platinchlorid, Zinkchlorür, Zinnchlorid, Quecksilberchlorid und Chlorsäure darzustellen. Wendet man Gold-, Silber- oder Quecksilbersalz an, so wird das Metall reducirt. Für das Quecksilbernitrat wurde dies in neuerer Zeit durch Wildes*) und Scheurer-Kestner**) bestätigt, welche mittelst dieses Verfahrens einen violetten Farbstoff in grösserer Menge darstellten. Bei Fällung mittelst der Chlormetalle konnten wir weder Chlor noch Metall in der Verbindung nachweisen.

Das Oxynaphtylamin verliert an feuchter Luft oder unter Wasser sehr bald seine blaue Farbe und wird rothviolett, so dass es schwer hält, die Verbindung im trockenen Zustande rein blau zu erhalten. Im feuchten Zustande besitzt es einen eigenthümlichen, an Jod erinnernden Geruch, welcher beim Erwärmen noch stärker hervortritt. Es ist in Wasser, Glycerin, Weinsäurelösung und Alkalien nicht löslich, wird aber auch beim Kochen nicht verändert; Benzin und Terpentinöl lösen sehr wenig, etwas mehr löst es sich in Holzgeist, Weingeist und Amylalkohol; dagegen ist es ziemlich löslich in Essig-

*) Rép. de chim. appl. III. p. 172.

**) Compt. rend. LII. p. 1182.

äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, nicht aber in verdünnter Essigsäure. Die Lösungen sind violettroth und werden durch Spuren von Schwefelsäure etwas dunkler. Die Lösung in Eisessig kann mit Wasser verdünnt werden, ohne dass sich der Farbstoff niederschlägt. Da nun verdünnte Essigsäure den Farbstoff nicht auflöst, so vermuthen wir, dass der Eisessig etwas verändernd wirkt. Reichlich und mit ins Violette ziehender blaugrüner Farbe löst es sich in concentrirter Schwefelsäure; die Lösung kann erwärmt werden, ohne dass Zersetzung erfolgt; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich unverändertes Oxynaphtylamin ab. Es gelang nicht, durch Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit wässriger Essigsäure eine verdünntere Lösung zu erhalten; auch hier erfolgte sogleich Fällung. — Das Oxynaphtylamin lässt sich nicht sublimiren; beim Erhitzen wird es zerstört und hinterlässt eine schwer verbrennliche Kohle. Es ist uns nicht gelungen, es krystallisirt zu erhalten oder es mit Säuren oder Basen zu verbinden. Schweflige Säure übt weder eine reducirende, noch sonst eine Wirkung darauf aus. Bei fortgesetzter Oxydation mit Kaliumchromat und Schwefelsäure verwandelt es sich in eine braunrothe pulverige Substanz, welche sich in Weingeist mit gleicher Farbe auflöst. Warme concentrirte Schwefelsäure giebt eine dunkelbraune Lösung, aus welcher durch Verdünnung mit Wasser das Gelöste ausgefällt wird.

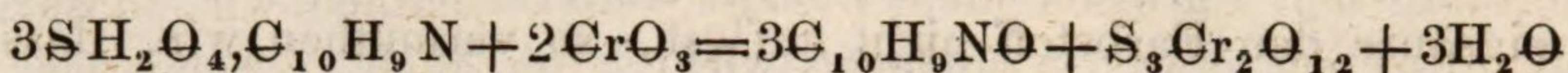
Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Oxynaphtylamins haben wir vier auf verschiedene Weise dargestellte Präparate analysirt und erhielten Zahlen, welche mit der Formel $C_{10}H_9NO$ ziemlich gut übereinstimmen. Wir geben im Folgenden die Mittelwerthe:

		Berechnet.	Gefunden.
10C	120	75,47	75,00
9H	9	5,66	5,60
N	14	8,80	8,84
O	16	10,07	10,56
	159	100,00	100,00

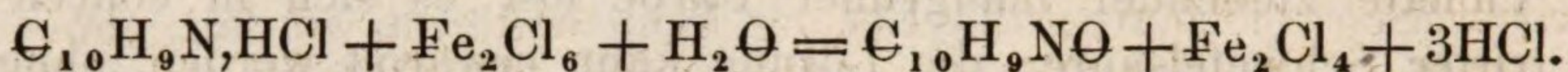
Der empirischen Formeln nach wäre unser Farbstoff also ein einfaches Oxydationsprodukt des Naphtylamins und dies veranlasste uns, die Piria'sche Bezeichnung Naphtaméin in Oxynaphtylamin umzuändern. Ein Verhältniss wie zwischen

Orcin und Orcéin, worauf vielleicht der Name Naphtaméin hindeuten sollte, existirt hier nicht.

Obige Formel als richtig vorausgesetzt, geben wir für die Bildung des Oxynaphtylamins mittelst Chromsäure und mittelst Chlormetallen die Gleichungen:



und:



Die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$ entspricht gewissermassen derjenigen, welche man früher für Azaléin und sogenanntes chlorfreies Fuchsin aufgestellt hatte ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$). Später, als der Vorgang besser studirt worden, hatte man Grund, jene Formel zu multipliciren und anders aufzufassen. Möglicherweise könnte ein solches später auch für das Oxynaphtylamin erfolgen. Die Bildungsweise desselben weicht indessen doch wesentlich von derjenigen der Anilinfarbstoffe ab. Piria giebt zwar an, dass auch hier Ammoniak austrete, aber es scheint, dass er sich durch gebildetes salzsaures Naphtylamin hat täuschen lassen. Wir konnten kein Ammoniak nachweisen und auch Zinin giebt ausdrücklich an, dass bei Oxydation von gelöstem salzsauren Naphtylamin mittelst Chlorgas kein Chlorammonium gebildet werde. Die Anilinfarbstoffe enthalten Säure als wesentlichen Bestandtheil, während wir bereits oben angegeben haben, dass bei dem Oxynaphtylamin kein Chlor in die Verbindung eingeht. Schon der Umstand, dass reines Naphtylamin sich allmählich tief violett färbt, lässt darauf schliessen, dass einzelne Anilinfarbstoffe sich auch bei Abwesenheit von Säure bilden können. Wir hatten Gelegenheit zu beobachten, dass ein Naphtylaminpräparat sich in einem verschlossenen Gefäss nach einigen Jahren fast vollständig in einen harzigen Farbstoff verwandelt hatte. Wäre in dem Oxynaphtylamin irgend eine Säure vorhanden, so würden auch Alkalien in irgend einer Weise verändernd wirken müssen, was jedoch, nach dem bereits oben Angeführten, nicht der Fall ist.

Naphtylaminroth.

Ein Präparat von reinem Naphtylamin hatte sich im Verlaufe von sieben Jahren allmählich dunkelviolettfärbt,

war aber scheinbar noch krystallinisch. Beim Herausnehmen einer geringen Menge bemerkte man jedoch, dass es fast vollständig in eine harzige Masse verwandelt war. Ein anderes Präparat desselben Naphtylamins, das s. Z. der Sublimation unterworfen worden war und welches man ganz unter den gleichen Verhältnissen aufbewahrte, war nur hell violett gefärbt, hatte aber sonst keine Veränderung erlitten. Das veränderte Präparat löste sich mit dunkelrother Farbe in Weingeist; Salzsäure verändert diese Farbe nicht, auch geringe Menge von Kali bewirken keine Veränderung. Die rothe Masse löst sich wenig und schwierig in Schwefelsäure. Diese Löslichkeitsverhältnisse lehren, dass die harzige Masse nicht mit Oxynaphtylamin identisch ist und dass die zuerst von Piria ausgesprochene und früher von uns getheilte Ansicht, die Färbung des Naphtylamins und seiner Verbindung an der Luft beruhe auf einer Bildung von Oxynaphtylamin, irrig ist. Es konnte übrigens aus dem rothen Farbstoff violettblaues Oxynaphtylamin dargestellt werden, indem man ihn mit Eisenchlorid zerrieb und dann Wasser zusetzte.

Man hat bis jetzt aus dem Naphtylamin mehr violette als rothe Farbstoffe dargestellt. Wir suchten nach einem Oxydationsmittel, welches das Naphtylamin in einen rothen Farbstoff umwandle, und fanden dasselbe in Salpetersalzsäure bei Gegenwart von überschüssiger concentrirter Schwefelsäure.

Salzsaures Naphtylamin löst sich in concentrirter Schwefelsäure, welche wenige Procente Salpetersäure enthält, mit dunkel grünblauer Farbe auf. Verdünnt man allmählig mit Wasser und vermeidet dabei jede bedeutende Erwärmung, so erhält man einen in Weingeist löslichen scharlachrothen Farbstoff. War Erwärmung eingetreten, so fällt die Reaktion missfarbig aus. Alkalien bewirken Bräunung dieses Farbstoffs.

Schwefelsaures Naphtylamin löst sich in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure mit mahagonibrauner Farbe, und Wasser giebt beim Verdünnen einen braunrothen Niederschlag. Dieses Verhalten erlaubt uns aber nachzuweisen, dass beim Naphtylamin-Chlorhydrat im vorigen Versuch die geringe Menge sich bildender Salpetersalzsäure die Erzeugung des rothen Farbstoffs bedingt. Stellten wir nämlich bei dem Sulfat den Versuch unter Zusatz einer kleinen Menge Salzsäure an, so erhielt man wieder den scharlachrothen Körper. — Nitronaphtylamin giebt die

Reaktion nicht; ein Präparat von bromwasserstoffsauerm Aethylnaphtylamin gab sie von ausgezeichneter Schönheit.

Dinaphtylsulfocarbamid $N_2 \left\{ \begin{array}{l} CS \\ 2C_{10}H_7, \\ H_2 \end{array} \right.$ durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Naphtylamin gehalten, löst sich in Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe. Enthält dieselbe etwas Salpetersäure, so erhält man eine braunrothe Lösung, welche bei Neutralisation oder bei starker Verdünnung einen intensiv citrongelben flockigen Körper ausscheidet. Eine ähnliche Reaktion für das Anilin hat W. Crossley*) aufgefunden. Wir konnten uns wegen Mangel an Material nicht ausführlicher mit jenen Reaktionen beschäftigen. Sollten wir indessen Naphtalinfarbstoffe in gehöriger Quantität erhalten, so sind wir gerne bereit, dieselben in theoretischer Beziehung einer Untersuchung zu unterwerfen.

*) Polytechn. Centralbl. 1862 p. 154.

VII. Bestimmung der Farbenintensität mittelst des Spektroskops.

Ein jedes Prüfungsverfahren wird ein um so direkteres Resultat liefern und daher einen um so grösseren Werth haben, je mehr die Methode der Prüfung, der Methode zur Anwendung des der Prüfung unterworfenen Gegenstandes gleichkommt, und es kommt nur darauf an, ob ein solches Prüfungsverfahren mit Leichtigkeit ausführbar ist und ob es ein hinlänglich genaues Resultat liefert.

Die in der Technik übliche Methode, den Werth von Farbstoffen dadurch zu bestimmen resp. zu vergleichen, dass man verschiedene mit gleichen Mengen und unter sonst gleichen Umständen mit der gleichen Flüssigkeit bereitete Farbstofflösungen, mit gleichen Mengen desselben Gewebes anfärbt, mag daher für die praktische Anwendung ein recht brauchbares Resultat liefern, besonders deshalb, weil dieses Verfahren von Jedermann mit Leichtigkeit ausgeführt werden kann. Man wird uns aber nicht entgegenreten, wenn wir diesem Verfahren einen eigentlich wissenschaftlichen Werth nicht einräumen, wie es denn überhaupt der analytischen Chemie an einem wissenschaftlichen Verfahren zur Werthbestimmung von Farbstoffen noch gänzlich gebricht. Es muss sich ein solcher Mangel besonders dann sehr fühlbar machen, wenn man es wie bei den Anilinfarbstoffen mit sehr intensiv färbenden Materien zu thun hat und daher bei nur ungefähre Bestimmung der Fehler ein sehr grosser sein kann, und ferner, wenn derselbe Farbstoff in

sehr verschiedener Form, als feste krystallisirte oder amorphe Masse, als Paste, als Lösung etc. zur Untersuchung gelangt.

Bringt man gefärbte Substanzen vor den Eintrittsspalt eines Spektralapparats, so wird je nach der Natur des Farbstoffs, der Dicke der Schicht oder der Concentration, entweder gar keine Veränderung erfolgen, oder es wird das Spektrum theilweise oder vollständig beschattet oder absorbirt werden. Lösungen bringt man zu diesem Zwecke entweder in Reagenzgläser von bekanntem Lumen oder man bedient sich hierzu der ebenwandigen Gefässe von bekanntem Lumen, welche für optische Zwecke angefertigt werden. Man hatte bereits früher von verschiedenen gefärbten Flüssigkeiten gefunden, dass sie einzelne Stellen des Spektrums absorbiren und so je nach der Concentration zur Entstehung von mehr oder weniger scharf abgegrenzten Absorptionsbändern Veranlassung geben.*) Auf die Beobachtung dieser Absorptionsbänder haben wir eine Methode zur Intensitätsbestimmung löslicher Farbstoffe zu gründen gesucht. Man erkennt im Voraus, dass eine solche Methode wissenschaftlich brauchbare Resultate zu liefern im Stande ist, weil wir, was Schärfe der Angabe und Bestimmtheit des Ausdrucks betrifft, bestimmte Stellen des Spektrums durch die Fraunhofer'schen Linien deutlich bezeichnen können.

Wir suchen nun die Bestimmung der Farbenintensität auf ein vergleichbares Maass zurückzuführen, indem wir unter sonst gleichen Umständen beobachten, bei welcher Verdünnung eine oder mehrere dunkle Zonen (Absorptionsbänder) zuerst deutlich begränzt hervortreten und bei welcher Verdünnung noch die letzten Spuren eines solchen Bandes sichtbar sind. Es sind diese Bänder öfters von sehr verschiedener Intensität, sie erscheinen und verschwinden nicht gleichzeitig, und in solchen Fällen wird man sich, wie dies bei der Spektralanalyse überhaupt zu geschehen pflegt, vorzugsweise an die Beobachtung eines Bandes halten. Es hat diese Methode den Vortheil, dass sie erlaubt, mit sehr geringen Mengen von Substanz genaue Bestimmungen zu machen, aber es ist andererseits unerlässlich, dass

*) Vgl. G. Valentin: Der Gebrauch des Spektroskops zu physiologischen und ärztlichen Zwecken. Leipzig. Winter 1862. pag. 61, wo das historische zusammengestellt ist und sich auch eine Reihe neuer Untersuchungen vorfindet.

man für kleine Mengen (unter 2 Decigramm) die Abwägungen unter Beachtung aller derjenigen Maassregeln vornehme, welche für genauere chemische Untersuchungen geboten sind. Solche kleine Mengen löst man sogleich in soviel Flüssigkeiten auf, dass man eine Lösung von $\frac{1}{500}$ oder $\frac{1}{1000}$ Gehalt erhält und verdünnt dann diese Lösung systematisch weiter; diese Verdünnungen können, sofern man sich nicht den Grenzen nähert, in grossen Sprüngen vorgenommen werden. Man hat ferner zu beachten, dass man keine heisse Lösung der Prüfung unterwerfe, oder wenigstens eine solche nur mit Lösungen von nahezu derselben Temperatur vergleiche, da nach Gladstone's*) und unserer eigenen**) Beobachtungen die Temperatur von Einfluss auf die Intensität der Färbung von Flüssigkeiten sein kann. Von den gewöhnlichen Temperaturschwankungen hat man indessen einen Einfluss auf das Resultat nicht zu befürchten. Es ist endlich zu beachten, dass man nicht Beobachtungen, welche bei sehr verschiedener Stärke der Beleuchtung gemacht wurden, miteinander vergleiche. Die Schichtendicke beträgt bei allen Versuchen einen Centimeter. Zu den folgenden Versuchen diente ein sehr lichtstarkes Spektroskop mit einem Schwefelkohlenstoffprisma, wie es bei Valentin Fig. 4 und 5 auf Seite 22 und 23 abgebildet ist; benutzte man das Fig. 2 auf pag. 18 abgebildete Ruhmkorff'sche Spektroskop mit Glasprisma und astronomischem Fernrohr, so waren die Resultate zwar dieselben, aber man musste das Auge weit mehr anstrengen.

Es ist den Chemikern bereits hinlänglich bekannt, von welcher ausserordentlichen Intensität die Theerfarbstoffe sind; die Zahlenangaben, welche wir im Folgenden geben, werden aber die Erwartungen der meisten noch bei weitem übertreffen. Bei sämmtlichen Versuchen war das Spektroskop auf eine von der Sonne beschienene Grasfläche gerichtet.

Anilinroth.

Es wurde aus käuflichem krystallisirtem und vollständig löslichem Anilinroth (Rosanilinacetat) eine weingeiste Lösung

*) Philos. Magaz. (4) XIV. pag. 423.

**) Ann. der Chem. und Pharm. CX. pag. 203.

von $\frac{1}{500}$ bereitet; sie war noch so intensiv gefärbt, dass eine Schicht von 1 cm. kaum etwas von dem Spektrum erkennen liess. Bei Verdünnung auf $\frac{1}{5000}$ war nur die rothe Zone vorhanden; bei $\frac{1}{10000}$ war ausser Roth noch ein schwaches Violett sichtbar, wozu bei $\frac{1}{20000}$ noch eine dünne Schicht von Gelb kam. Bei $\frac{1}{45000}$ war zuerst zwischen D und E eine dunkle Zone deutlich abgegrenzt, bei etwa $\frac{1}{80000}$ trat noch eine zweite schmalere bei E hervor, welche noch sehr deutlich erschien, als die breitere schon im Abnehmen begriffen war. Die weiteren Beobachtungen bezogen sich nur auf die breite Zone, welche zwar schon bei $\frac{1}{200000}$ ziemlich blass erschien, sich aber bei weiteren Verdünnungen ausserordentlich resistent zeigte. Die letzten Spuren derselben waren bei etwa $\frac{1}{1000000}$ sichtbar. Wandte man eine Röhre von 15 mm. Lumen an, so konnte man Spuren noch bis zu $\frac{1}{2000000}$ verfolgen. Ich glaube kaum, dass man sich solche Zahlen erwartet haben wird; um so mehr wird man erstaunen, zu erfahren, dass selbst dann, wenn keine Spektralreaktion mehr sichtbar ist, die Lösung doch noch schwach aber sehr deutlich rosa gefärbt erscheint.

Letzterer Umstand ist auch in anderer Beziehung nicht ohne Interesse. Es ist von Felix Hoppe*) und von Valentin**) gleichzeitig entdeckt worden, dass auch das Blut Discontinuitäten im Spektrum zu erzeugen im Stande ist und beide suchen dieses Verhalten für gerichtlich chemische Zwecke nutzbar zu machen. Abgesehen davon, dass die durch Blut erzeugten Absorptionsbänder durch verschiedene Reagentien mannigfache Veränderung erleiden, unterscheiden sie sich auch noch dadurch von der Fuchsinreaktion, dass die Blutbänder selbst dann noch auftreten, wenn auch die Flüssigkeit dem freien Auge nicht mehr gefärbt erscheint. Nichtsdestoweniger ist bei Blut die Reaktion weniger empfindlich als bei Anilinroth. Nach Valentins Bestimmungen würde sich für eine Schicht von 10 mm. Menschenblut (Valentin arbeitete bei 15 mm.) die letzte Grenze der Sichtbarkeit auf etwa $\frac{1}{7000}$ berechnen.***) Uebrigens be-

*) Virchow's Archiv. 1862. XXIII. p. 446.

**) a. a. O. pag. 73 u. 94.

***) Auf das Blutroth der älteren Chemiker bezogen, erhalten wir grössere Zahlen als für Anilinroth. Beträgt das Blutroth etwa $\frac{1}{200}$ des Blutes, so wäre die Grenze der Empfindlichkeit $\frac{1}{1400000}$.

finden sich auch die Blutbänder und Fuchsinbänder nicht an derselben Stelle des Spektrums, und schon hierdurch können beide bei einiger Uebung unterschieden werden.

Das Rosanilinnitrat (Azaléin) giebt dieselben Bänder wie das Acetat, aber die Intensität ist hier nicht so bedeutend, obwohl Azaléinlösungen für das freie Auge viel dunkler gefärbt erscheinen, als Fuchsinlösungen von derselben Concentration. Wegen der Schwierigkeit, beim Arbeiten mit kleineren Mengen ein unzersetztes Präparat im trockenen Zustande zu erhalten, stimmten hier die einzelnen Versuche weniger gut überein, als bei dem vorigen Präparat. Die erste deutliche Umgrenzung der dunklen Zone scheint indessen bei $\frac{1}{20}-\frac{1}{25000}$ zu liegen, die letzte Spur der Wahrnehmbarkeit bei etwa $\frac{1}{400000}$. Besonders interessant war es uns aber, bei dem Rosanilinnitrat darzuthun, wie durch ein schärferes Trocknen desselben die Intensität der Lösung allmählig abnahm. So fanden wir für ein Präparat, welches bei 110° getrocknet worden, und bei welchem durch Lackmuspapier das Entweichen von Säure nachgewiesen werden konnte, die scharfe Umgrenzung der breiteren Zone bei D schon bei $\frac{1}{7000}$, diejenige der schmäleren bei E bei $\frac{1}{10000}$. Auch hier ist dann bei weiterer Verdünnung die zweite Linie deutlicher als die erste. Die letzte Grenze der Sichtbarkeit für die breitere Zone lag bei etwa $\frac{1}{250000}$. — Bei $\frac{1}{300000}$ war aber die Flüssigkeit noch schwach rosa gefärbt. Mit Beziehung auf die im fünften Abschnitte für das Rosanilinnitrat gemachte Angaben, glauben wir diese Abnahme der Farbenintensität beim Trocknen so deuten zu müssen, dass in dem noch vollständig in Weingeist löslichen Gemenge von Rosanilinhydrat und Rosanilinnitrat, welches bei höherer Temperatur entsteht, das erstere ohne bedeutenden Einfluss auf die Spektralreaktion ist. In der That konnte in obigem Falle die Intensität verstärkt werden, wenn man irgend eine Säure zusetzte. Bei Rosanilinacetat bewirkt Zusatz von Säure aber keine Erhöhung der Intensität.

Anilinblau.

Die blauen Farbstoffe sind im Allgemeinen weit weniger intensiv als die rothen, und wir finden dies auch für die Theerfarbstoffe bestätigt, obwohl wir auch hier noch zu sehr starken Verdünnungen gelangen. Bei $\frac{1}{10000}$ ist ein Theil des Roth, sämmtliches Gelb und der Anfang des Grün absorbirt; bei

$\frac{1}{25000}$ tritt zuerst eine sich auf das Gelb erstreckende scharfe Abgrenzung ein. Die dunkle Zone wird bei $\frac{1}{75000}$ schon sehr schmal und nimmt rasch an Deutlichkeit ab, so dass die letzten Spuren kaum $\frac{1}{300000}$ erreichen. — Es ist bemerkenswerth, dass das durch die blaue Flüssigkeit hindurchgegangene Licht ein Spektrum erzeugt, in welchem das Roth nach Aussen hin eine weit grössere Ausdehnung zeigt, als bei dem gewöhnlichen Sonnenspektrum. Man erkennt dies sehr leicht, wenn man beide Spektren superponirt, d. h. mit der gefärbten Flüssigkeit nur die Hälfte der Spaltlänge verdeckt, so dass die andere Hälfte ein Sonnenspektrum entwirft. Diese Methode ist auch zur Erkennung der letzten Spuren der Spektralreaktion sehr zu empfehlen. — Auch bei dem Anilinblau bemerken wir, dass selbst nach dem Ausbleiben der Spektralreaktion die Flüssigkeit doch noch deutlich hellblau gefärbt ist. — Das Anilinviolett verhält sich spektralanalytisch wie ein Gemenge von Anilinblau und Anilinroth von gleichem Farbenton. Lösungen von bestimmter Verdünnung habe ich hier nicht geprüft.

Cyanin.

Die Intensitätsbestimmung dieses aus den Chinolinbasen dargestellten blauen Farbstoffs war mir durch die Güte der Herren J. J. Müller & Co. in Basel ermöglicht, welche ein Präparat des krystallisirten Farbstoffs zu meiner Verfügung stellten. Die Lösungen dieses Farbstoffs sind für das freie Auge weit weniger intensiv gefärbt, als Lösungen von Anilinblau von der gleichen Concentration. Die Lösung hat ausserdem einen mehr violetten Farbenton und es spricht sich dies in der Spektralreaktion dadurch aus, dass die Lösungen das Roth vollkommen unabsorbirt lassen. Bei $\frac{1}{5000}$ erstreckt sich die Absorption auf das Gelb und einen Theil des Grün; die dunkle Zone ist indessen nicht homogen, sondern zeigt sich in der Mitte etwas heller als an den Grenzen, ohne dass zwei Bänder deutlich zu unterscheiden wären. Bei $\frac{1}{12000}$ tritt eine scharf begrenzte dunkle Zone zwischen D und E hervor, welche bereits bei $\frac{1}{24000}$ bedeutend schmaler wird, indem sie gegen das Grün hin abnimmt und hier nur noch eine schwache Beschattung bemerken lässt. Obwohl die ersten Grenzen weit niedriger sind als bei Anilinblau, so erhalten wir dennoch höhere Zahlen für die letzten Spuren der Reaktion. Bei $\frac{1}{150000}$ wird die

dunkle Zone bereits sehr schmal; nach mehreren übereinstimmenden Versuchen ist die letzte Spur bei etwa $\frac{1}{50000}$ bemerkbar, bei welcher Verdünnung die Lösung aber ebenfalls noch deutlich hellblau gefärbt ist.

Nicht alle löslichen Farbstoffe geben derartige Spektralreaktionen. So erhielt ich keine für Naphtylaminroth und für Pikrinsäure. Man sieht hieraus, dass diese Methode der Intensitätsbestimmung durchaus keiner allgemeinen Anwendbarkeit fähig ist. Andererseits wird es aber auch noch durch weitere Untersuchungen festzustellen sein, ob und in wie weit diese auf spektralanalytischem Wege gewonnene Intensitätsbestimmung auch eine wirkliche Werthbestimmung für den betreffenden Farbstoff abgibt. Jedenfalls haben diese Bestimmungen nur einen beschränkten relativen Werth, so lange man dieselbe nicht auf irgend eine optische Wertheinheit beziehen kann.

Schiff, Hugo,

Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate und über die Bildung des
Anilinroths

Berlin 1864

Chem. 278 h

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073749-8